

化学工人自学丛书



化工单元操作

化 工 计 算

中国化工学会科普工作委员会组织编写

于宏奇 冯善良 冯元鼎 编

化学工业出版社

81.16
108

化学工人自学丛书

化工单元操作

化 工 计 算

中国化工学会科普工作委员会组织编写

于宏奇 冯善良 冯元鼎 编

21.21.63



本书系供工人阅读的化学工人自学丛书化工单元操作中的一本，共七章。其中包括化工计算中运用的一些基本规律、常用的量度单位、气体及蒸气的有关计算、溶液及有关相平衡的计算、物料平衡及化学平衡计算、能量衡算等。本书通俗易懂便于工人自学。

本书由于宏奇、冯善良编写，冯元鼎对全书作了审阅，并对个别章节重新作了改写。

可供初中以上文化水平的化工类企业的工人阅读，也可供化工类企业以及科研、设计单位的管理干部阅读。

化学工人自学丛书

化工单元操作

化 工 计 算

中国化工学会科普工作委员会组织编写

于宏奇 冯善良 冯元鼎 编

责任编辑：谢丰毅

封面设计：任 辉

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092^{1/32}印张6^{1/2}插页1 字数148千字印数1—4,970

1987年10月北京第1版1987年10月北京第1次印刷

统一书号15063·3937定价1.40元

《化学工人自学丛书》

出 版 说 明

为了普及化工生产技术知识及理论知识，提高我国化工企业广大工人的科学技术水平，以适应加速实现化学工业现代化的需要，特组织编写出版这套《化学工人自学丛书》。

这套丛书的内容包括化学、化工技术，基础理论以及化工生产工艺和设备，并反映当代新技术、新工艺、新设备、新材料。叙述力求深入浅出，理论联系化工生产实际，便于自学。根据化学工业多行业、多工种的特点，本丛书除分册出版无机化学、有机化学、化工生产原理等基础理论和基础技术读物外，还将陆续出版主要化工生产的工艺操作、主要化工设备机器的安装和检修，生产分析、化工仪表及自动化等方面的图书。

本丛书主要供化工企业具有初中以上文化程度的工人和其他有关人员自学。通过自学，达到或接近中等专业学校毕业的水平。也可作为各化工企业的技工学校教学参考书和考工评级的参考读物；还可供化工中等专科学校教师和学生参考。

前 言

提高全国人民的科学文化水平是实现我国社会主义现代化建设的当务之急。化学工业及化工类型生产的操作工，在进行安全教育及熟悉工艺流程与反应条件，能按操作规程于本岗位进行熟练操作后，都必须进一步地具备化工单元操作知识。

化工单元操作是从各种化工生产过程中，将以物理变化为主的处理方法，概括出其共同特点的基本操作。其内容可归纳为：流体流动过程；传热过程；传质过程；机械过程等操作。目前这方面的书籍大都是各级教材，内容侧重于理论和计算。这套化学工人自学丛书中的《化工单元操作》则以具有初中水平的在职操作工为对象，使他们以多年实践经验，结合化工单元操作的理论学习，可提高生产操作水平，而且可应用本岗位的数据，验算设备能力，既能挖潜，又能避免超负荷运转，做到心中有数。

由于我们初次组织编写这类图书，缺点与不妥之处在所难免，希广大读者提出宝贵意见，以便今后再版时修订。

拟出版的这套《化工单元操作》书有：《化工计算》、《流体输送》、《传热及换热器》、《蒸馏和吸收》、《萃取》、《干燥》、《冷冻》。

目 录

| | |
|--|------------|
| 第一章 绪论 | 1 |
| 第一节 化工计算中运用的一些基本规律 | 2 |
| 第二节 根据分子式及化学方程式的计算 | 5 |
| 第三节 工业条件下的化学计量计算 ——转化率、过量百分率、过程损耗 | 12 |
| 第二章 化工计算中常用的量度单位及单位换算 | 18 |
| 第一节 量度单位制 | 18 |
| 第二节 常用物理量的计算 | 25 |
| 第三章 气体及有关气体的计算 | 35 |
| 第一节 气体的状态与状态方程 | 35 |
| 第二节 气体混合物的计算 | 42 |
| 第三节 真实气体状态方程及其计算 | 49 |
| 第四章 蒸气 | 65 |
| 第一节 基本概念 | 65 |
| 第二节 饱和蒸气压与温度的关系 | 69 |
| 第三节 水蒸汽的比热、热容及焓 | 78 |
| 第四节 水蒸汽表 | 81 |
| 第五章 溶液及有关相平衡的计算 | 88 |
| 第一节 基本概念 | 88 |
| 第二节 溶液及溶解度的计算 | 89 |
| 第三节 气液相平衡的计算 | 93 |
| 第六章 物料衡算及化学平衡计算 | 116 |
| 第一节 概述 | 116 |

| | | |
|------------|---------------------|------------|
| 第二节 | 物料衡算的基本步骤 | 120 |
| 第三节 | 稳定状态过程的物料衡算 | 131 |
| 第四节 | 化学平衡及平衡转化率的计算 | 137 |
| 第七章 | 能量衡算 | 150 |
| 第一节 | 热力学第一定律 | 150 |
| 第二节 | 热量衡算 | 157 |
| 第三节 | 气体压缩过程理论功耗计算 | 179 |
| 附录 I | 干空气的物理性质 | 184 |
| 附录 II | 水的物理性质 | 186 |
| 附录 III | 几种常见物质的物理性质 | 188 |
| 附录 IV | 某些物质的热容 | 191 |
| 附录 V | 液体比热共线图 | 194 |
| 附录 VI | 气体比热共线图 | 196 |
| 附录 VII | 液体汽化潜热共线图 | 198 |
| 附录 VIII | 某些物质的焓 | 200 |

第一章 绪 论

化学工业是一个多行业、多品种的工业。例如各种无机、有机原料的生产，化学肥料、农药、炸药的生产，各种高分子材料、染料、涂料、颜料的生产等等。它在我国国民经济中占有重要地位。

努力掌握化工生产中的各种生产规律，从而达到生产中的稳产、高产、低消耗是促进化工生产发展的重要手段。因为，这些规律不但能定性地指导生产（如有的产品生产需要在高压下，有的产品生产需要在低温下等），而且也可以定量地指导生产（如生产需要在多大压力下、多少温度下操作最好，欲达到某一产品产量需要投放多少原料等）。对于后者需要通过计算才能达到。在化学工业中，这些量与量之间关系的计算，我们称它为化工计算。

化工计算所需要解决的问题很多，但归纳起来不外乎两大类：

（1）根据某产品的生产任务，计算出一定的产品产量所需消耗的原料量；计算出生产中所需消耗的能量。如水、电、汽及各种能源的消耗量；计算生产中适宜的操作条件及各种设备尺寸的大小。以上的计算一般称为设计计算。它是为了建立一个新的生产企业并根据一定的生产任务，通过计算来达到预期的生产目的的。

（2）针对已经投产的工厂，由生产实际中所测得的数据核算原料消耗、能量消耗、设备尺寸是否适应生产，校核操作

条件是否合理……等。这种计算称为查定计算（或生产核算），它可以作为改善生产操作条件和设备尺寸的依据，其计算结果也可作为新建工厂设计计算的参考数据。

对于在生产第一线的工作者来说，第二类计算更具有实际意义。无疑，掌握了化工计算的基本技能对于工厂的挖潜改造、节约能耗等都是十分重要的。

第一节 化工计算中运用的一些基本规律

化工计算中所依据的基本规律主要是：质量守恒、能量守恒、平衡关系和过程速率等。

（一）质量守恒

质量守恒定律在化工计算中应用最为普遍。表现在具体应用上就是“物料衡算”。由于物料衡算是其他各种计算（热平衡计算、相平衡计算等）的基础，因而熟练掌握“物料衡算”是极为重要的。

“物料衡算”是指在一个化工过程中所有输入的物质质量必须等于所有输出的物质的质量加上过程中积累的物质的质量。其计算公式可表示为

$$\text{输入物料量} = \text{输出物料量} + \text{过程中积累物料量}$$

在实际生产过程中，输出物料除了表现为产品之外，还有各种损失或副产品存在，因而要特别注意在计算中物料平衡关系是指所有的输入物料和所有的输出物料。

对于一般化工生产过程，正常生产时往往属连续稳定过程，此时，过程中无积累物料量，上式可以简化为：

$$\text{输入物料量} = \text{输出物料量}$$

需要提请注意的是，本处提及的物料衡算是按过程中物料的总量来计算的。它对过程中某一组分的物料衡算并不完全适

用，对某一组分的物料衡算关系将在第六章中予以讨论。

（二）能量守恒

能量守恒定律在化工计算中的应用表现为“能量衡算”。其计算公式可表示为

$$\text{输入能量} = \text{输出能量} + \text{过程中能量的积累量}$$

即在连续稳定条件下，过程中无能量的积累，此时能量衡算可简化为

$$\text{输入能量} = \text{输出能量}$$

这里指的能量，主要指的是在化学反应中的热效应（如反应放出或吸收的热，稀释热等）和生产中发生的一切物理能量（包括热能、电能、动能等）。在具体计算中要考虑到各种能量的转换，并要统一到同一量度单位下计算（详见第七章）。

（三）平衡关系

当两种物质之间存在有温度差、压力差、浓度差以及其他如电位差、化学位差……等等时，两种物质之间就存在着交换过程，这种交换过程必然是由高到低的方向进行，如由温度高的物质向温度低的物质传递热量，直至两物质的温度相等了，我们说它们之间达到了平衡。除非外界条件引起这种平衡关系发生了改变（如某一物质由于外界原因温度发生了改变），这种关系将保持下去。因此，对任何过程要想确定其能否进行以及进行的方向和进行后的最终状态，必须借助于平衡关系。在以后的相平衡、化学平衡……等的计算中都要利用物质间相应的平衡关系。利用各种平衡关系进行计算，就可以找出生产中物料、能量利用的极限，作为生产技术改革的奋斗目标。

（四）过程速率关系

平衡关系只解决了过程能否进行及其进行的方向和限度，而没有解决过程进行的速度问题。例如两种物质进行热交换

时，需多少时间就会达到平衡，这显然是一个速度问题。

在化工生产中，往往根据已知的过程速率（如某化学反应的反应速度）用来最终计算出设备尺寸的大小。它的一般化计算关系为

$$\text{过程速率} \propto \frac{\text{过程推动力}}{\text{过程阻力}}$$

例如，一个水冷器，其冷却水与热物流的传热速度决定于水与物流之间的温度差（推动力），也决定于选用冷却设备的结构、尺寸和材质（阻力）。显然，推动力越大过程速率越大，阻力越大过程速率越小。

对某一反应器来说，在选择了适宜的操作条件后（如温度、压力、原料比），由于反应速度加快，因而反应器设计的容器可以减小，或者在一定的反应器容积下可缩短反应周期。

利用过程速率关系，通过一定的计算可以在化工生产中采取有利措施来提高过程速率。例如：增大过程的推动力（流体流动过程中加大压力差；传热过程中加大温度差；吸收过程中降低吸收剂中被吸收物质的浓度；在化学反应过程中增加原料浓度或降低产品浓度等）。减少过程的阻力（流体流动过程中加大管径或尽量减少管件；对换热器经常清洗以减少污垢；化学反应器中采用高效催化剂等）。化工计算中常常要利用过程速率的关系定量地解决上述问题。

应当指出，对有些化工过程的计算是困难的，对有些计算其准确性也不一定绝对可靠。这是因为象诸如化学反应的热效应，某过程的平衡关系，某化学反应的反应速度等，在目前条件下还不能一一揭示得很清楚，另外计算过程中所选取的数据，由于某些测试手段准确性不高而影响了其可靠性。因此，化工计算所能解决的问题，有的是可靠的（如一般的物料衡算），

有的则存在一定范围的误差，有的则只能计算出大致结果。

第二节 根据分子式及化学方程式的计算

化学计算除了要遵循质量守恒定律外，还要遵循定组成定律。

定组成定律可以叙述为：任何纯净的化合物在质的方面和量的方面都有固定的组成，无论它是用什么方法制取的。这里讲的“质的方面”是指组成这一化合物元素的种类，如 SO_2 和 CO_2 在质的方面不同，因而它不是同一种物质。这里讲的“量的方面”是指组成这一化合物的元素之间的质量关系（原子个数比和元素重量比），如 CH_4 和 C_2H_4 在质的方面相同，但在量的方面不同，因而它们也不是同一种物质。需要提出的是，定组成定律的逆定律是不对的，即在质和量方面均相同的物质并不一定是同一化合物，这是因为有同分异构体存在的缘故，例如，正丁烷和异丁烷是两种不同物质，但它们在质与量方面是相同的。

一、根据分子式进行的化学计算

运用物质的定组成定律，就可以根据分子式求得某化合物里某元素的百分含量，或是某一定质量的化合物中某元素的质量，或是由某元素的质量求含有这种元素的化合物的质量。在计算中均可用下述式子表示

$$\frac{\text{元素的质量}}{\text{化合物的质量}} = \frac{\text{元素原子个数} \times \text{原子量}}{\text{化合物的分子量}} \quad (1-1)$$

例 1-1 试计算硫酸铵、硝酸铵、碳酸氢铵、尿素等氮肥中的有效成分百分含量。

解 可以应用(1-1)式分别计算

(1) 硫酸铵分子式为 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，其有效成分N的百分

含量为

$$\begin{aligned} \text{N}\% &= \frac{\text{N元素的质量}}{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{的质量}} \times 100\% \\ &= \frac{2 \text{ 个N原子} \times \text{N的原子量}}{(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{的分子量}} \times 100\% \\ &= \frac{2 \times 14}{132} \times 100\% = 21.21\% \end{aligned}$$

(2) 硝酸铵分子式为 NH_4NO_3 ，其有效成分N的百分含量为

$$\text{N}\% = \frac{2 \times \text{N}}{\text{NH}_4\text{NO}_3} \times 100\% = \frac{2 \times 14}{80} \times 100\% = 35\%$$

(3) 碳酸氢铵分子式为 NH_4HCO_3 ，其有效成分N的百分含量为

$$\text{N}\% = \frac{1 \times \text{N}}{\text{NH}_4\text{HCO}_3} \times 100\% = \frac{14}{79} \times 100\% = 17.72\%$$

(4) 尿素分子式为 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ，其有效成分N的百分含量为

$$\text{N}\% = \frac{2 \times \text{N}}{\text{CO}(\text{NH}_2)_2} \times 100\% = \frac{2 \times 14}{60} \times 100\% = 46.67\%$$

答：硫酸铵含N为21.21%；硝酸铵含N为35%；碳酸氢铵含N为17.72%；尿素含N为46.67%。

例 1-2 取 800 [毫升] 苯 (C_6H_6) 和 500 [毫升] 甲苯 ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) 混合，已知苯的密度为 0.88 [克/毫升]，甲苯的密度为 0.87 [克/毫升]，求混合物中各成分的重量百分含量。

(忽略苯和甲苯混合时的体积变化)，并计算各元素在混合物中的百分含量及各自的质量。

解 首先将体积化为质量

$$\text{C}_6\text{H}_6 = 800 \times 0.88 = 704 \text{ [克]}$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3 = 500 \times 0.87 = 435 \text{ [克]}$$

(1) 苯与甲苯的百分含量

$$\text{C}_6\text{H}_6\% = \frac{704}{704 + 435} \times 100\% = 61.8\%$$

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3\% = \frac{435}{704 + 435} \times 100\% = 38.2\%$$

(2) 各元素的百分含量

$$\text{C}\% = \frac{\left[\left(704 \times \frac{6\text{C}}{\text{C}_6\text{H}_6} \right) + \left(435 \times \frac{7\text{C}}{\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3} \right) \right]}{704 + 435} \times 100\%$$

$$= \frac{\left[\left(704 \times \frac{6 \times 12}{78} \right) + \left(435 \times \frac{7 \times 12}{92} \right) \right]}{1139} \times 100\%$$

$$= 91.92\%$$

$$\text{H}\% = \frac{\left[\left(704 \times \frac{6 \times 1}{78} \right) + \left(435 \times \frac{8 \times 1}{92} \right) \right]}{1139} \times 100\%$$

$$= 8.08\%$$

(3) 各元素的质量

计算一定质量的混合物中某元素的质量，只要将混合物总的质量乘以元素在该混合物中的百分含量即可

$$\text{C 的质量} = 1139 \times 91.92\% = 1047 \text{ [克]}$$

$$\text{H 的质量} = 1139 \times 8.08\% = 92 \text{ [克]}$$

答：(1) 苯的含量为61.8%；甲苯的含量为38.2%。

(2) 碳的含量为91.92%；氢的含量为8.08%。

(3) 碳的质量为1047[克]；氢的质量为92[克]。

例 1-3 试计算需要多少吨的碳酸氢铵才能与 100 吨尿素

的含氮量相等。

解 1 可以运用 (1-1) 式, 因两种氮肥要求含氮量相等, 所以等式右边相等。

设 x 为碳酸氢铵的质量, 则

$$100 \times \frac{2N}{CO(NH_2)_2} = x \times \frac{N}{NH_4HCO_3}$$

$$\therefore x = 100 \times \frac{2N}{CO(NH_2)_2} \times \frac{NH_4HCO_3}{N}$$

$$= 100 \times \frac{2 \times 79}{60} = 263.33 \text{ [吨]}$$

解 2 由例1-1中已知, NH_4HCO_3 的含氮量为17.72%, $CO(NH_2)_2$ 的含氮量为46.67%。由上述含氮量的比值可直接求得 NH_4HCO_3 的质量。

设 x 为碳酸氢铵的质量, 则

$$x = 100 \times \frac{46.67}{17.72} = 263.37 \text{ [吨]}$$

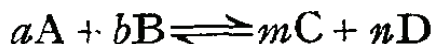
(解 1 与解 2 计算结果有误差是由于运算上的误差)

答: 100吨尿素的含氮量可折合为 263.33 (或 263.37) 吨的碳酸氢铵。

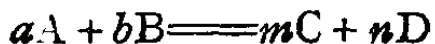
二、根据化学计量式进行计算

利用化学计量式进行计算是化学计算中最为普遍的方法, 它也是化工计算的基础, 因而应当熟练地掌握它。

在利用化学计量式进行计算时, 首先要正确地写出化学反应方程式, 化学反应方程式的一般形式为:



该反应的化学计量式的形式为:



化学计量式与化学反应方程式不同，它并不表示反应进行的方向，而只表示参加反应的各组分的数量关系，所以在化学计量式中采用等号代替化学反应方程式中表示反应方向的箭头。习惯上，规定化学计量式等号左边的组分为反应物，等号右边的组分为产物。

式中A、B、C、D分别是反应物组分及产物组分； a 、 b 、 m 、 n 分别是组分A、B、C、D的化学计量系数。

化学计量式表明了：①参加反应的物质所发生质的变化（即产生了什么新物质）。②反应前后物质间（反应物和生成物）量的关系。总的说来，它反映了质量守恒定律。因此，在列出化学计量式时，一定要注意等号两边各元素的原子个数应相等。

通常进行化学计算时，大体有以下步骤。

（1）正确地写出该过程的化学计量式。

（2）将已知物质的摩尔数^①和所求物质的量（用未知数 x 代表）分别写在化学计量式中有关分子式的上方。

（3）计算出已知物质和所求物质的摩尔质量^②，将物质的摩尔质量与其在化学计量式中的计量系数相乘，所得的积分分别写在该分子式的下方。

（4）在化学计量式中的各个物质，其分子式上方的数据与分子式下方数据之比恒为定值。藉此关系可以求出未知量 x 的值（摩尔数）。

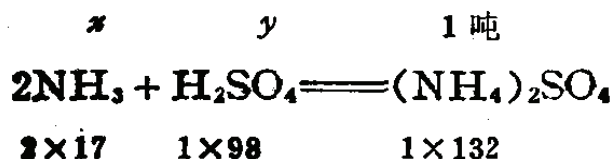
例 1-4 将氨通入硫酸中制造硫酸铵，问每制造1吨硫酸

① 摩尔的定义请见第二章。

② 摩尔质量：1摩尔物质具有的质量。由于不同物质的分子量不同，1摩尔分子的质量（摩尔质量）也就不同。物质的摩尔质量在数值上等于该物质的分子量，单位是〔克/摩尔〕。

铵理论上需要氨与100%硫酸各是多少?

解 写出化学反应方程式并标出量的关系



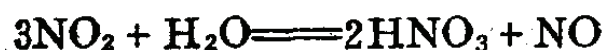
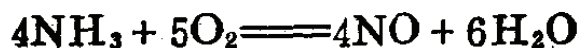
$$x = 1 \times \frac{2 \times 17}{1 \times 132} = 0.2576 \text{ [吨]} (\text{需NH}_3\text{的量})$$

$$y = 1 \times \frac{1 \times 98}{1 \times 132} = 0.7424 \text{ [吨]} (\text{需100\%H}_2\text{SO}_4\text{的量})$$

答: 生产1[吨]硫酸铵理论上需用氨0.2576[吨], 需用100% H_2SO_4 0.7424[吨]。

例 1-5 用氨氧化制硝酸, 假定制造过程中氨没有损耗, 求制造1吨硝酸需要多少氨?

解 (1) 先写出平衡反应方程式



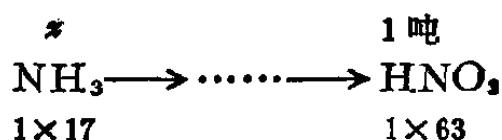
(2) 由上述反应式一步步地计算则较为复杂, 若根据摩尔数计算就方便得多。从上述三个阶段反应可推出, 恰是1摩尔的 NH_3 可生成1摩尔的 HNO_3 。(1/3摩尔的 NO 可转化为1/3摩尔的 HNO_3)

写成简式为



由于1/3摩尔的 NO 可生成1/3摩尔的 HNO_3 , 所以实际在理论上是1摩尔 NH_3 生成了1摩尔 HNO_3 。

(3) 根据简化式计算

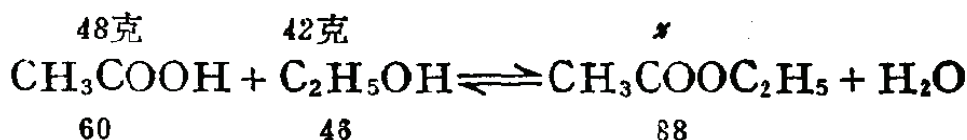


$$\therefore x = \frac{1 \times 17}{1 \times 63} = 0.27 \text{ [吨]}$$

答：生成 1 吨 HNO_3 所需 NH_3 的理论用量为 0.27 [吨]。

例 1-6 将 48 [克] 乙酸和 42 [克] 乙醇作用，反应结束时测得生成的乙酸乙酯为 60 [克]。求乙酸乙酯的实际产量为理论产量的百分之几？

解 (1) 写出反应式



(2) 判断反应物质中谁是过量的物质

由反应式知 1 摩尔乙酸应与 1 摩尔乙醇反应，由题中所给乙酸及乙醇的量可知乙醇为过量物质。

$$\therefore \frac{42}{46} > \frac{46}{60}$$

因此，乙酸乙酯的理论产量应按乙酸的量进行计算。

(3) 乙酸乙酯的理论产量 (取为 x)

$$x = 48 \times \frac{88}{60} = 70.4 \text{ [克]}$$

(4) 实际产量为理论产量的百分数

$$\frac{60}{70.4} \times 100\% = 85.23\%。$$

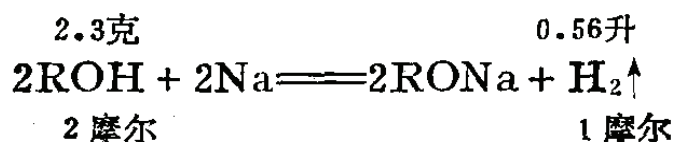
答：乙酸乙酯的实际产量为理论产量的 85.23%。

对于生成气体或气体之间的化学反应，可以用摩尔体积来计算。

在标准状况下（指1大气压、0℃时），1摩尔的理想气体所占的体积是22.4[升]。这个体积称为摩尔体积。

例 1-7 某一元醇2.3[克]和足量的金属钠反应，在标准状况下产生0.56[升]的氢气，求醇的分子量。

解 （1）首先写出反应方程，并标出已知量



（2）由反应方程式知，2摩尔的ROH可生成1摩尔即22.4升的H₂。当已知生成的H₂为0.56[升]时，所消耗ROH的摩尔数可求出。即

$$\frac{2}{22.4} = \frac{x}{0.56}$$

$$x = \frac{2 \times 0.56}{22.4} = 0.05[\text{摩尔}]$$

（3）求得ROH的分子量。设分子量为M
根据摩尔数的定义

$$0.05[\text{摩尔}] = \frac{2.3[\text{克}]}{M[\text{克}]/[\text{摩尔}]}$$

$$\therefore M = \frac{2.3}{0.05} = 46$$

答：该一元醇的分子量为46。

有关气体的计算，将在第三章中详细介绍。

第三节 工业条件下的化学计量计算

——转化率、过量百分率、过程损耗

化工计算与化学计算既有联系又有区别，即它们在计算中所遵循的原则是一致的。但是化工计算将不象化学计算中那样

具有理想的条件。它将考虑各种复杂的因素，如反应物中含有杂质；有时有过量的反应物存在；有时反应不完全；有时在生产中有损耗等。因而化工计算往往是针对实际的工业条件、结合生产实际进行的计算。

一、转化率

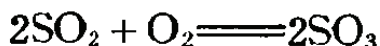
在化工生产中，并非所有原料都能百分之百的转化成产品，而在大多数情况下仅仅有部分原料（反应物）转化为产品，这种用来衡量原料转化为产品的多少的标准往往用主要反应物(A)的转化率表示，其定义为

$$\text{反应物(A)的转化率} = \frac{\text{原料A反应掉的量}}{\text{反应前原料A的量}} \times 100\% \quad (1-2)$$

由于参加化学反应的反应物的量之间有一定关系，因而只要算出主要反应物的转化率，其他物料的转化率也很容易求得。

例 1-8 某硫酸厂，进入SO₂转化器的SO₂浓度为7%，O₂为11%，N₂为82%，当进入转化器的气体体积为100〔标米³〕而出转化器的体积为96.7〔标米³〕时，求SO₂的转化率。

解 (1) 写出化学反应方程式



其中N₂不参加反应。由上反应式知，反应前后都是气体。

(2) 由反应方程式知，反应前是2个体积的SO₂与1个体积的O₂；反应后生成2个体积的SO₃，即反应前后相比总的气体减少了1个体积。因此，当转化器出口气体的体积每减少1个体积，就意味着有2个体积的SO₂参加了反应。

由题知，当进转化器的体积数为100时，出转化器体积数为96.7，即减少了：100 - 96.7 = 3.3

所以，参加反应的SO₂体积数应为：2 × 3.3 = 6.6

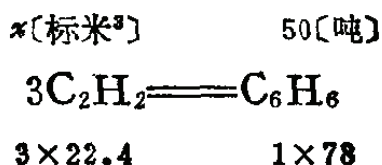
(3) SO_2 的转化率为

$$\begin{aligned}\text{SO}_2\text{转化率} &= \frac{\text{反应掉的SO}_2\text{体积数}}{\text{原始SO}_2\text{体积数}} \times 100\% \\ &= \frac{6.6}{7} \times 100\% = 94.29\%\end{aligned}$$

答: SO_2 转化率为94.29%。

例 1-9 某厂用乙炔合成苯, 反应的转化率为49.5%, 问若生产50[吨]苯, 需多少[标米³]的乙炔气。

解 (1) 写出反应方程式, 并标出量的关系



(2) 求出 C_2H_2 的理论消耗量

$$x = \frac{50 \times 10^3 \times 3 \times 22.4}{78} = 43.07 \times 10^3 [\text{标米}^3]$$

(3) 根据转化率定义可求得实际 C_2H_2 消耗量

$$\begin{aligned}\text{C}_2\text{H}_2(\text{乙炔})\text{实际消耗量} &= 43.07 \times 10^3 / 0.495 \\ &= 87 \times 10^3 [\text{标米}^3]\end{aligned}$$

答: C_2H_2 的实际消耗量为 87×10^3 [标米³]。

二、过量百分率

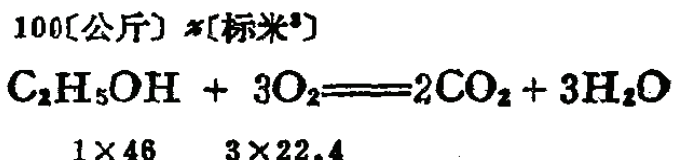
在化工生产中, 为了使某一反应过程的进行有利于提高某一组份的转化率, 往往对另一组分采用比理论用量需要更多的量。超过理论需要量的物质称为过量反应物, 用过量百分率来表示超过量的多少。

$$\text{过量百分率} = \frac{\text{实际用量} - \text{理论用量}}{\text{理论用量}} \times 100\%$$

(1-3)

例 1-10 当100[公斤]酒精完全燃烧时, 消耗了空气1050[标米³], 求 O₂ 的过量百分率 (或空气过量百分率) 为多少?

解 (1) 写出反应式, 并标出量的关系



(2) 求得 O₂ 的理论用量 (x)

$$x = \frac{3 \times 22.4 \times 100}{46} = 146[\text{标米}^3]$$

(3) 求 O₂ (或空气) 过量百分率

$$\begin{aligned} \text{O}_2 \text{ 的过量百分率} &= \frac{1050 \times 0.21 - 146}{146} \times 100\% \\ &= 51.03\% \end{aligned}$$

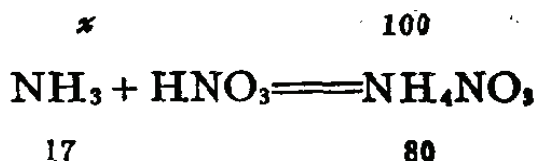
答: O₂ (或空气) 的过量百分率为 51.03%。

三、过程损耗

在实际化工生产中, 总会产生一定的物质损耗。这是由于某些工厂管理不严, 存在着跑、冒、滴、漏现象; 或者由于操作不当致使产品不合格; 或者由于不适当地增加反应物的过量百分率。因此, 通过计算定量地掌握损耗量, 从而可以采取相应措施降低过程损耗。损耗量一般用损耗百分率表示, 它是损耗的物料量占实际用量的百分率, 可用下式表示

例 1-11 用氨中和硝酸制造硝酸铵时, 每制造100[吨]的硝酸铵若需要23.6[吨]氨, 问氨的损耗百分率是多少?

解 (1) 写出反应方程式, 并标出量的关系



(2) 求出理论上的用氨量

$$x = 100 \times \frac{17}{80} = 21.25 \text{ [吨]}$$

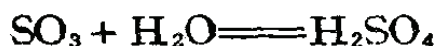
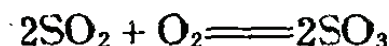
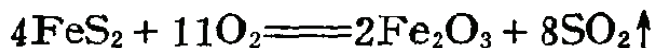
(3) 氨的损耗百分率

$$\text{损耗百分率} = \frac{23.6 - 21.25}{23.6} \times 100\% \approx 10\%$$

答：氨的损耗百分率约为10%。

例 1-12 已知含硫量为40%的黄铁矿100[吨]，用接触法制得硫酸110[吨]，部分黄铁矿随矿渣损失了，求黄铁矿的损失百分率是多少？

解 (1) 写出反应方程式



由上述三个反应阶段知，1摩尔 FeS_2 可生成2摩尔 SO_2 ，或者说1摩尔S原子可生成1摩尔 SO_2 ，1摩尔 SO_2 又可生成1摩尔 SO_3 ，1摩尔 SO_3 又可生成1摩尔 H_2SO_4 。

写成简化式为： $\text{S} \longrightarrow \text{SO}_2 \longrightarrow \text{SO}_3 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$

(2) 由简式求得S的理论用量(x)

$$x = \frac{110 \times 32}{98} = 35.92 \text{ [吨]}$$

即消耗含S为40%的黄铁矿为：

$$35.92 \times \frac{100}{40} = 89.8 \text{ [吨]}$$

(3) 黄铁矿损耗百分率

$$\text{损耗百分率} = \frac{100 - 89.8}{100} \times 100\% = 10.2\%$$

答：黄铁矿损耗百分率为10.2%。

这一章我们将化工计算的内容概略地进行了介绍，并简单复习了一般化学中的计算方法，下面各章将进一步进行有关内容的介绍。

第二章 化工计算中常用的量度单位及单位换算

在化工计算中必然涉及各物理量的量度单位问题。各国在发展进程中都各自确立自己的量度单位。例如，我国普遍采用市制单位，欧美则用英制单位等等。此外，随着科学技术的发展，各学科根据自身的要求，确定了不同的量度单位制。例如，物理学中采用绝对单位制，工程上选用工程单位制等等。众多的量度单位制给计算工作带来很大的不便，因为同一物理量由于单位制的不同，不仅数值不同而且单位也不一样，稍一不慎便使计算出现差错，初学者更易为此而出现计算错误。因此在掌握化工计算方法的同时，一定要熟练掌握化工计算中的各主要量度制及其相互关系。

第一节 量度单位制

在化工计算中各物理量如长度、质量、时间、力、流速……等都有其自身的量度单位。分析这些物理量的单位，不难发现它们大多是由一些称之为基本量度单位组合而成的。例如，流体在管路中的流速可以用单位时间内流过的管长来表示，即 $\text{流速} = \text{流体流过的管长} / \text{时间}$ ，若管长的单位用〔米〕，时间的单位用〔秒〕，则流速的单位就是〔米/秒〕。这说明流速的单位是由长度和时间两个物理量的单位组合而成的。

显然，我们可以把各物理参数的量度单位分成基本量度单位和导出单位。所谓基本量度单位是人为确定的量度单位，导出单位则是由若干基本单位组合而成的单位。在化工计算中，

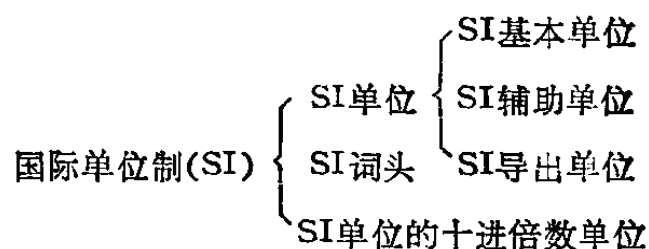
由于物理参数众多使得量度单位极为繁杂，但它们都是由为数不多的基本单位组合而成，只要把基本单位确定下来，其他导出单位即可确定。

目前采用的各种不同量度单位制，仅是基本单位定义不同，例如国际单位制、工程单位制、绝对单位制、英制……等。下面择其重要者加以介绍。

一、国际单位制

国际单位制也称SI，它是目前公认的最好的计量单位制，也是我国的法定计量单位的基础。

国际单位制的构成如下



国际单位制(SI)中的基本单位有长度、质量、时间、电流、热力学温度、物质的量、发光强度等七个单位。现仅将与化工计算有关的基本量度单位加以介绍。

1. 长度：单位是〔米〕。过去一直以保存于国际度量衡局的米原尺为长度的计算基准。例如某物体的长度为米原尺长度的2倍，则称该物体的长度为2〔米〕，其他类推。很显然，作为标准长度的米原尺应该具有固定不变的长度，因此该米原尺被放置在一个尽可能排除外界干扰的环境里。随着科学技术的发展，这个长度计量基准的确定已不符合要求，因为随着科学技术的发展对长度的计量精度要求越来越高，米原尺尽管被保存在一个良好的环境里，但很难避免不受外界干扰而在长度上产生细微的变化，用它来作标准长度在精度上就不够了。

人们发现，光线在真空中的速度是一个固定的数值，参比

米原尺的长度，确定“真空中光线在 $1/299792458$ 秒的时间间隔所经过的距离”为 1〔米〕。

2. 时间：单位是〔秒〕。过去把地球自转一周所需的时间定为 24〔小时〕，1〔小时〕等于 60〔分钟〕，1〔分钟〕等于 60〔秒〕。因此把地球自转一周所需时间的 86400 分之 1 定为 1〔秒〕。众所周知，地球自转一周所需时间并非固定不变的而是有微小的差异，依此作为标准时间计量单位在精度上就显得不够了。

经测定，绕原子核旋转的电子在能级间跃迁的辐射周期是一个定值。因此参照原时间间隔的数值，认定“铯-133原子的基态两个超精细能级之间跃迁所对应的辐射的 9192631770 个周期的持续时间”为 1〔秒〕。

3. 质量：单位是〔千克〕或用〔公斤〕。它是以保存于国际度量衡局的千克〔公斤〕原器的质量为计量基准。例如，某物质的质量是千克（公斤）原器质量的 5.12 倍，则称该物质的质量为 5.12〔千克〕（或公斤），其他类推。

4. 物质的量：单位为〔摩尔〕。它是以质量为 0.012〔千克〕的碳-12 的原子数目为计量标准，称 1 摩尔。例如，某物质包含的结构粒子数与 2.4〔千克〕碳-12 的原子数目相等，则该物质的量等于 $2.4/0.012=200$ 〔摩尔〕。

5. 热力学温度：单位是〔开尔文〕简称〔开〕。它是以水的三相点热力学温度的 $1/273.16$ 为计量基准。这就是说，把物质最低的极限温度定为 0〔开〕，当水处于气态（水蒸汽）、液态（水）、固态（冰）共存的平衡状态时，称为水的三相点，水处于三相点时具有固定的温度，现将该温度定为 273.16〔开〕。以此两点温度差等分成 $1/273.16$ 作为 1〔开〕的基准温度差值。

全部基本单位请见表 2-1。

导出单位是用基本单位以代数形式所表示的单位，这种单

表 2-1 国际单位制的基本单位

| 量的名称 | 单位名称 | 单位符号 |
|-------|--------|------|
| 长度 | 米 | m |
| 质量 | 千克(公斤) | kg |
| 时间 | 秒 | s |
| 电流 | 安[培] | A |
| 热力学温度 | 开[尔文] | K |
| 物质的量 | 摩[尔] | mol |
| 发光强度 | 坎[德拉] | cd |

注 1. 圆括号中的名称, 是它前面名称的同义词。

2. 方括号中的字, 在不致引起混淆、误解的情况下可以省略。去掉方括号中的字即为其简称。

位符号中的乘和除使用数学符号, 如速度的单位为米每秒[m/s]等。

某些导出单位具有专门的名称, 现将与化工计算有关的该类单位列表于下(见表2-2)。

表 2-2 具有专门名称的导出单位

| 量的名称 | SI 导出单位 | | | |
|--------|---------|----------|---------------------------|--|
| | 名称 | 符号 | 表示式 | |
| | | | 用SI单位 | 用SI基本单位 |
| 力, 重力 | 牛[顿] | N | | $\text{m} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$ |
| 压力, 压强 | 帕[斯卡] | Pa | N/m^2 | $\text{m}^{-1} \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$ |
| 能、功、热量 | 焦[耳] | J | $\text{N} \cdot \text{m}$ | $\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$ |
| 功率 | 瓦[特] | W | J/s | $\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3}$ |
| 摄氏温度 | 摄氏度 | °C | — | K |
| 电压、电位 | 伏[特] | V | W/A | $\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-1}$ |
| 电阻 | 欧[姆] | Ω | V/A | $\text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-3} \cdot \text{A}^{-2}$ |
| 频率 | 赫[兹] | Hz | — | s^{-1} |

二、我国法定计量单位

国务院于1984年2月27日发布命令在我国统一实行法定计量单位，国家计量局于1984年6月9日公布法定计量单位使用方法。把我国目前使用的计量单位统一起来。

我国的法定计量单位是以国际单位制单位为基础，同时选用了一些非国际单位制的单位构成的。其中国际单位制部分已在前面作了介绍，现将国家选定的非国际单位制单位中化工中常用的部分列于表(2-3)。

表 2-3 国家选定的非国际单位制单位^①

| 量的名称 | 单 位 名 称 | 单 位 符 号 | 换 算 关 系 和 说 明 |
|-------|---------|-------------------|--|
| 时 间 | 分 | min | 1min=60s |
| | [小]时 | h | 1h=60min=3600s |
| | 天(日) | d | 1d=24h=86400s |
| 旋转速度 | 转每分 | r/min | 1r/min=1/60s ⁻¹ |
| 质 量 | 吨 | t | 1t=10 ³ kg |
| | 原子质量单位 | u | 1u≈1.6605655×10 ⁻²⁷ kg |
| 体 积 | 升 | L, (l) | 1L=1dm ³ =10 ⁻³ m ³ |
| 平 面 角 | [角]秒 | (^{''}) | 1 ^{''} =($\pi/648000$)rad ^② |
| | [角]分 | ([']) | 1 ['] =60 ^{''} =($\pi/10800$)rad |
| | 度 | ([°]) | 1 [°] =60 ['] =($\pi/180$)rad |

① 表中仅列出在化工中常用的单位。

② π 为圆周率。rad为弧度。

三、工程单位制

工程单位制的基本单位量为长度、时间、温度和力。它们

的量度单位分别为：长度的单位是〔米〕，时间的单位是〔秒〕，温度的单位是〔摄氏度〕，力的单位是〔公斤〕。其中长度和时间的单位和国际单位制相同，就不再赘言。现仅就温度和力的量度加以说明。

1. 温度：单位是〔摄氏度〕，符号〔℃〕。认定在1大气压下冰的熔点为0〔℃〕，水的沸点为100〔℃〕，以该两点温度差的1/100定为1〔℃〕。

2. 力：单位是〔公斤〕。由于在工程技术上经常考虑物体所受的力以及物体的重量（重量是物体受到地心的引力，实质上是力），因此选用力作为基本量。力的单位是以国际度量衡局保存的千克原器在北纬45°海平面上所受地心引力的值定为1〔公斤〕。之所以要规定特定的地点是因为地球上各处的重力加速度值并不相同，北纬45°海平面处的重力加速度值为9.81〔米/秒²〕，选定此值作计算基准则1〔公斤〕力便有了固定的数值。因此，也有对〔公斤〕定义为：千克原器在重力加速度为9.81〔米/秒²〕处所受到的地心引力值定为1〔公斤〕。

四、其他量度单位制

1. 绝对单位制：又称物理单位制，它以长度单位取〔厘米〕（1/100〔米〕）、质量单位取〔克〕（10⁻³〔千克〕）、温度单位取〔摄氏度〕及时间单位取〔秒〕作为其基本量度单位。

2. 绝对实用单位制：它是以长度单位取〔米〕、质量单位取〔公斤（质）〕、时间单位取〔秒〕及温度单位取〔摄氏度〕作为基本单位。

3. 英制：它以长度单位取〔英尺〕、质量单位取〔磅〕、时间单位取〔秒〕及温度单位取〔华氏度〕作为基本单位。

其他单位制如我国的市制……等，因工程上很少应用，不再一一列举。

五、各种单位制的换算

在量度同一过程中的同一物理量，由于量度的单位制不同，很可能出现不同计量单位和不同的数值。但它们必竟是对同一物理量的计量，因此各计量单位之间必然存在一定的换算关系。例如，国际单位制中认为千克原器的质量为 1〔千克〕，其重量由公式 $W = mg$ 可以计算出来 $W = m \times g = 1〔千克〕 \times 9.81〔米/秒^2〕 = 9.81〔千克 \times 米/秒^2〕$ ，在国际单位制中，重量（或力）的单位是导出单位，具体单位是〔千克米/秒²〕也被叫为〔牛顿〕。同是这个千克原器，在工程单位制中认为它的重量是 1〔公斤〕，则该原器的质量是 $m = W/g = 1〔公斤〕/9.81〔米/秒^2〕 = 0.1019〔公斤 \times 秒^2/米〕$ ，在工程单位中，重量的单位是基本单位而质量的单位是导出单位。由此可知：

对质量而言： $1〔千克〕 = 0.1019〔公斤 \times 秒^2/米〕$

（国际单位制） （工程单位制）

对重量而言： $1〔公斤〕 = 9.81〔千克 \times 米/秒^2〕（牛顿）$

（工程单位制） （国际单位制）

其他单位制之间的换算过程不再一一列举，仅将换算关系列表于下：

表 2-4 长度的单位换算

| 国际单位制 米 | 工程单位制 米 | 绝对实用单位制 米 | 绝对单位制 厘米 | 英 制 英尺 |
|------------|------------|--------------|-------------|-----------|
| 1 | 1 | 1 | 100 | 3.281 |
| 0.01 | 0.01 | 0.01 | 1 | 0.03281 |
| 0.3048 | 0.3048 | 0.3048 | 30.48 | 1 |

表 2-5 质量的单位换算

| 国际单位制 千克 (公斤) | 工程单位制 公斤 \times 秒 ² /米 | 绝对单位制 克 | 绝对实用单位制 千克 | 英 制 磅 |
|------------------|--|------------|---------------|------------------------|
| 1 | 0.1019 | 1000 | 1 | 2.205 |
| 9.81 | 1 | 98100 | 9.81 | 21.627 |
| 0.001 | 1.019×10^{-4} | 1 | 0.001 | 2.205×10^{-3} |
| 0.4536 | 0.04624 | 453.6 | 0.4536 | 1 |

第二节 常用物理量的计算

本节主要介绍在化工计算中一些常用物理量的基本概念、计算方法、计量单位以及相互换算。

一、密度和重度

密度——物体单位体积内所具有的质量。

密度通常用符号 ρ 表示。若以 m 表示物体的质量， v 表示物体的体积，则密度与质量、体积之间有如下关系

$$\rho = \frac{m}{v}$$

重度——单位体积内物体的重量。

重度通常用符号 γ 表示。若以 G 表示物体的重量， v 表示物体的体积，则它们之间的关系如下：

$$\gamma = \frac{G}{v}$$

物体的重量和质量之间关系遵循牛顿第二定律，即 $G = mg$ ，显然，重度和密度之间的关系为：

$$\gamma = \frac{G}{v} = \frac{m}{v} g = \rho \times g$$

此式说明：在同一单位制中，物质的重度值是密度值的 g 倍。

在国际单位制中，密度的计量单位是〔千克/米³〕(或〔公斤/米³〕)，重度的单位是〔千克/(秒²×米²)〕或〔牛顿/米³〕。

在工程单位制中，密度的计量单位是〔公斤×秒²/米⁴〕，重度的计量单位是〔公斤/米³〕。

需要注意的是，某物体在采用国际单位制表示的密度与采用工程单位制的重度不仅有相同的数值而且表现单位也一样，但两者的〔公斤〕含义是不同的。

在绝对单位制中密度的计量单位是〔克/厘米³〕，重度的计量单位是〔克/(秒²×厘米²)〕或〔达因/厘米³〕。

在英制单位中，密度的单位是〔磅/英尺³〕，重度的单位也是〔磅/英尺³〕，不仅单位相同，数值也一样。但应注意，密度单位中的“磅”是质量计量单位而重度中的“磅”是力的计量单位，两者并非同一单位，切勿混淆。

密度和重度的单位在各单位制之间的换算关系请见表(2-6)、表(2-7)。

表 2-6 力(重量)的单位换算

| 国际单位制 千克×米/秒 ² (牛顿) | 工程单位制 公斤 | 绝对单位制 克×厘米/秒 ² (达因) | 绝对实用单位制 千克×米/秒 ² (牛顿) | 英 制 磅 |
|--------------------------------------|------------------------|--------------------------------------|--|------------------------|
| 1 | 0.1019 | 10 ⁵ | 1 | 0.2248 |
| 9.81 | 1 | 9.81×10 ⁵ | 9.81 | 2.205 |
| 10 ⁻⁵ | 1.019×10 ⁻⁶ | 1 | 10 ⁵ | 2.248×10 ⁻⁶ |
| 4.448 | 0.4536 | 4.448×10 ⁵ | 4.448 | 1 |

例 2-1 已知甲苯的重度为 870〔公斤/米³〕，请用国际单位制、工程单位制、绝对单位制和英制表示该物料的密度和重度值。

表 2-7 温度的单位换算

| 国际单位制 开尔文(K) | 工程单位制 摄氏度 (°C) | 英制 华氏度(°F) |
|-------------------------|-----------------------|--------------------------------|
| T | $T - 273.15$ | $\frac{9}{5}(T - 273.15) + 32$ |
| $t + 273.15$ | t | $\frac{9}{5}t + 32$ |
| $255.37 + \frac{5}{9}n$ | $\frac{5}{9}(n - 32)$ | n |

解 根据题目提供的数据显然是工程单位制的重度值。
重度的单位换算

$$\begin{aligned}
 \gamma &= 870 \text{ [公斤/米}^3\text{]} && \text{(工程单位)} \\
 &= 870 \times 9.81 = 8535 \text{ [牛顿/米}^3\text{]} && \text{(国际单位)} \\
 &= 870 \times 0.981 = 853.5 \text{ [达因/厘米}^3\text{]} && \text{(绝对单位)} \\
 &= 870 \times 6.243 \times 10^{-2} = 54.31 \text{ [磅/英尺}^3\text{]} && \text{(英制单位)}
 \end{aligned}$$

密度值的计算

$$\begin{aligned}
 \rho &= \gamma / g = 870 / 9.81 = 88.69 \text{ [公斤秒}^2\text{/米}^4\text{]} && \text{(工程单位)} \\
 &= 870 \text{ [公斤/米}^3\text{]} && \text{(国际单位)} \\
 &= 88.69 \times 9.81 \times 10^{-3} = 0.870 \text{ [克/厘米}^3\text{]} && \text{(绝对单位)} \\
 &= 88.69 \times 0.6116 = 54.24 \text{ [磅/英尺}^3\text{]} && \text{(英制单位)}
 \end{aligned}$$

二、压力

化工计算中所指的压力就是物理学中所称的压强，它是流体垂直作用于单位面积上的力。如以符号 P 表示压力， F 表示作用力， A 表示受力面积，则三者关系为：

$$P = F / A$$

压力的单位在国际单位制是[牛顿/米²]，又称[帕斯卡]简称[帕]，在工程单位制中是[公斤/米²]、在英制中是[磅/英尺²]。此外，在工程上还采用其他压力单位，如[物理大气压]（也称

标准大气压)、〔工程大气压〕、〔毫米汞柱〕、〔米水柱〕等，它们之间相互关系请见表(2-8)。

表 2-8 密度的单位换算

| 国际单位制 千克/米 ³ | 工程单位制 公斤×秒 ² /米 ³ | 绝对单位制 克/厘米 ³ | 英制 磅/英尺 ³ |
|-------------------------|---|-------------------------|----------------------|
| 1 | 0.1019 | 0.001 | 0.06243 |
| 9.81 | 1 | 9.81×10^{-3} | 0.6116 |
| 1000 | 101.9 | 1 | 62.43 |
| 16.02 | 1.632 | 0.01602 | 1 |

表 2-9 重度的单位换算

| 国际单位制 牛顿/米 ³ | 工程单位制 公斤/米 ³ | 绝对单位制 达因/厘米 ³ | 英制 磅/英尺 ³ |
|-------------------------|-------------------------|--------------------------|------------------------|
| 1 | 0.1019 | 0.1 | 6.362×10^{-3} |
| 9.81 | 1 | 0.9810 | 6.243×10^{-2} |
| 10 | 1.019 | 1 | 6.362×10^{-2} |
| 1572 | 16.02 | 157.2 | 1 |

流体的压力测量通常采用压力表，众所周知，地面上的物体皆经受大气压力，但此时压力计却指示“零”值，这就是说，压力表的读数是以当时当地的气压为基准来计算的。

如被测流体的绝对压力高于大气压时，压力表的读数称表压，它与绝对压力之间关系为：

$$\text{绝对压力} = \text{大气压力} + \text{表压}$$

如被测流体的绝对压力低于大气压，此时压力表又称真空表，表的读数称为真空度。它与绝对压力之间有如下关系。

$$\text{绝对压力} = \text{大气压力} - \text{真空度}$$

图 (2-1) 绝对压力、表压力和真空度的关系

表 2-10 压力的单位换算

| 帕斯卡 牛顿/米 ² | 工程大气压 公斤/厘米 ² | 标准大气压 | 公斤/米 ² |
|-----------------------|-----------------------------|------------------------|----------------------|
| 1 | 1.019×10^{-5} | 9.869×10^{-6} | 0.1019 |
| 9.81×10^4 | 1 | 0.9678 | 10^4 |
| 1.0133×10^5 | 1.0332 | 1 | 1.0332×10^4 |
| 9.81 | 10^{-4} | 9.678×10^{-5} | 1 |
| 8.699×10^3 | 7.031×10^{-2} | 6.804×10^{-2} | 7.031×10^2 |
| 1.333×10^4 | 1.360 | 1.316 | 1.360×10^4 |
| 24.89 | 2.538×10^{-3} | 2.456×10^{-3} | 25.58 |

| 磅/英寸 ² | 毫米汞柱 | 米水柱 |
|------------------------|------------------------|------------------------|
| 1.450×10^{-3} | 7.50×10^{-2} | 1.021×10^{-2} |
| 14.22 | 735.5 | 10.01 |
| 14.70 | 760.0 | 10.34 |
| 1.422×10^{-3} | 7.355×10^{-2} | 1.001×10^{-3} |
| 1 | 51.71 | 0.7037 |
| 19.34 | 1[米] | 39.37 |
| 3.609×10^{-3} | 1.267 | 1 |

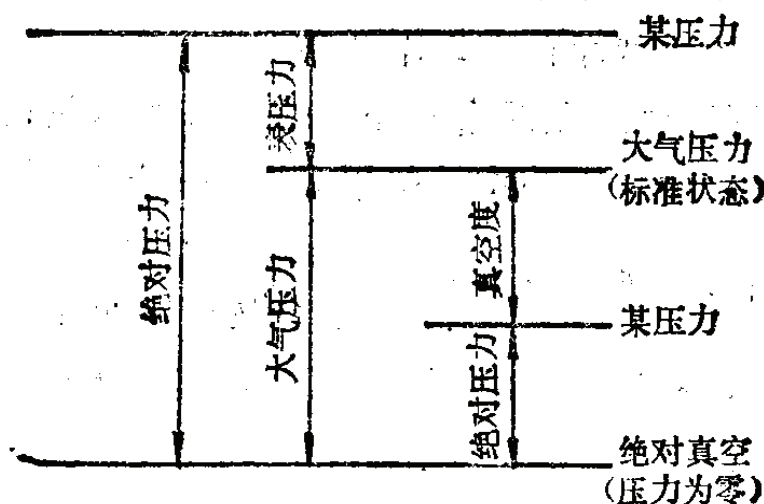


图 2-1 绝对压力、表压力和真空度的关系

例 2-2 空气在压缩后测得的压力表读数为0.35〔公斤/厘米²〕, 试用〔帕斯卡〕、〔公斤/厘米²〕、〔毫米汞柱〕、〔米水柱〕及〔公斤/米²〕等单位表示该空气的表压值和绝对压力值。

解 本题没有提供当地的大气压值, 故大气压值可取标准大气压值进行计算。

$$\begin{aligned}
 \text{表压值} &= 0.35 \text{〔公斤/厘米}^2\text{〕} \\
 &= 0.35 \times 9.81 \times 10^4 = 34340 \text{〔帕斯卡〕} \\
 &= 0.35 \times 735.5 = 257.4 \text{〔毫米汞柱〕} \\
 &= 0.35 \times 10.01 = 3.504 \text{〔米水柱〕} \\
 &= 0.35 \times 10^4 = 3500 \text{〔公斤/米}^2\text{〕}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{绝对压值} &= 0.35 + 1.0332 = 1.383 \text{〔公斤/厘米}^2\text{〕} \\
 &= 3.434 \times 10^4 + 1.0133 \times 10^5 = 1.357 \times 10^5 \text{〔帕斯卡〕} \\
 &= 257.4 + 760 = 1017 \text{〔毫米汞柱〕} \\
 &= 3.504 + 10.01 = 13.51 \text{〔米水柱〕} \\
 &= 3500 + 10^4 = 1.35 \times 10^4 \text{〔公斤/米}^2\text{〕}
 \end{aligned}$$

三、物料的浓度

物料的浓度是表示某一组分物质在总的混合物中占有比例的多少。常用的浓度单位有以下几种。

1. 重量百分率: 在混合物中, 组分A的重量占混合物总重量的百分率。重量百分率一般用于固态和液态混合物。

$$A \text{ 组分的重量百分率} = \frac{\text{组分 A 的重量}}{\text{混合物的总重量}} \times 100\%$$

2. 体积百分率: 在混合物中, 组分A的体积占混合物总体积的百分率。

$$A \text{ 组分的体积百分率} = \frac{\text{组分 A 的体积}}{\text{混合物的总体积}} \times 100\%$$

对气态混合物，组分A的体积是指其分体积。所谓分体积是指：如果混合气体由相同压力和温度的各纯态气体混合而成时，则混合前各纯态气体的体积称为该气体在混合气体中的分体积。

3. 体积摩尔浓度：单位体积溶液中含有某溶质的摩尔数，称为该组分的体积摩尔浓度。

$$\text{A组分的体积摩尔浓度} = \frac{\text{A组分的摩尔数}}{\text{溶液的体积}}$$

4. 重量摩尔浓度：单位重量溶剂中含有某溶质的摩尔数，称为该组分的重量摩尔浓度。

$$\text{A组分的重量摩尔浓度} = \frac{\text{A组分的摩尔数}}{\text{溶剂的重量}}$$

5. 分子分数（也称摩尔分率）：1摩尔混合物中含有某组分的摩尔数，称为该组分的分子分数（或摩尔分率）。

$$\text{A组分的分子分数} = \frac{\text{A组分的摩尔数}}{\text{混合物的总摩尔数}}$$

6. 比分子分数（也称比摩尔分率）：某一组分的摩尔数与指定组分摩尔数的比值。例如，混合物中有A、B、C、D组分，其中D组分为指定组分，则

$$\text{A组分的比分子分数} = \frac{\text{A组分的摩尔数}}{\text{D组分的摩尔数}}$$

$$\text{B组分的比分子分数} = \frac{\text{B组分的摩尔数}}{\text{D组分的摩尔数}}$$

等等。

例 2-3 在混合槽中加入0.5[米³]的苯和0.3[米³]的甲苯，并使之混合。查得在当时条件下苯的重度为880[公斤/米³]，甲苯的重度为870[公斤/米³]。求混合物中苯的浓度。

请用 (1) 重量百分率; (2) 体积百分率; (3) 体积摩尔浓度; (4) 重量摩尔浓度; (5) 分子分数; (6) 比分子分数表示。

解 已知苯的分子量是78

甲苯的分子量是92

苯的重度是880[公斤/米³]

甲苯的重度是870[公斤/米³]

加入苯的重量为:

$$0.5 \times 880 = 440 \text{ [公斤]}$$

苯的摩尔数为

$$440/78 = 5.641 \text{ [千摩尔]}$$

加入甲苯的量为

$$0.3 \times 870 = 261 \text{ [公斤]}$$

甲苯的摩尔数是

$$261/92 = 2.837 \text{ [千摩尔]}$$

1) 苯的重量百分率:

$$\text{苯的重量百分率} = \frac{440}{440 + 261} \times 100\% = 62.77\%$$

2) 苯的体积百分率:

$$\text{苯的体积百分率} = \frac{0.5}{0.5 + 0.3} \times 100\% = 62.5\%$$

3) 苯的体积摩尔浓度:

$$\text{苯的体积摩尔浓度} = \frac{5.641 \times 10^3}{0.5 + 0.3} = 7051 \text{ [摩尔/米}^3\text{]}$$

$$= 7.051 \text{ [摩尔/升]}$$

4) 苯的重量摩尔浓度:

$$\text{苯的重量摩尔浓度} = \frac{5.641 \times 10^3}{261} = 21.61 [\text{摩尔/公斤}]$$

5) 苯的分子分数 (摩尔分率):

$$\text{苯的分子分数} = \frac{5.641}{5.641 + 2.837} = 0.6626$$

6) 苯的比分子分数 (比摩尔分率):

$$\text{苯的比分子分数} = \frac{5.641}{2.837} = 1.988$$

四、热量

热量是能量的一种表现形式, 因此热量的单位与功和能的单位是一致的。

在国际单位制中, 功、能和热量的计量单位是〔焦耳〕, 即〔牛顿×米〕或〔千克×米²/秒²〕。

在工程单位制中, 功和能的单位是〔公斤×米〕, 热量的计量单位使用〔千卡〕。〔千卡〕的定义是: 使 1〔公斤〕水在标准大气压 (760〔毫米汞柱〕) 下, 温度升高 1〔℃〕(从 15〔℃〕升高到 16〔℃〕) 所需要的热量是 1〔千卡〕。实际上在工程单位制中把热量的单位误认为是基本计量单位了。以后由于习惯, 热量的计量单位依然用〔千卡〕, 但只是作为习用单位。〔千卡〕与〔公斤×米〕之间用热功当量及功热当量来表达它们之间的转换关系。

$$1 [\text{公斤} \times \text{米}] = 2.342 \times 10^{-3} [\text{千卡}]$$

$$1 [\text{千卡}] = 426.9 [\text{公斤} \times \text{米}]$$

数值 2.342×10^{-3} 称为功热当量, 426.9 称为热功当量。

在英制单位中, 功和能的单位是〔磅×英尺〕而热量单位是〔英热单位〕。1〔英热单位〕是使 1〔磅〕水在标准大气压下, 温度升高 1〔华氏度〕(从 60〔°F〕到 61〔°F〕) 所需要的热量。

各种热量单位之间的换算关系请见表 (2-9)。

表 2-11 热量的单位换算

| 焦耳(牛顿×米) | 公斤×米 | 千卡 | 英热单位 | 磅×英尺 |
|---------------------|--------|------------------------|------------------------|--------|
| 1 | 0.1019 | 2.389×10^{-4} | 9.48×10^{-4} | 0.7370 |
| 9.81 | 1 | 2.342×10^{-3} | 9.296×10^{-3} | 7.233 |
| 4186 | 426.9 | 1 | 3.968 | 3087 |
| 1.056×10^3 | 107.6 | 0.2520 | 1 | 778.1 |
| 1.357 | 0.1383 | 3.239×10^{-4} | 1.285×10^{-3} | 1 |

第三章 气体及有关气体的计算

第一节 气体的状态与状态方程

一、气体的状态

气体是由相互间距离很大的而吸引力很小的分子所组成。由于气体分子始终进行着无规则运动，因此气体分子总是充满整个容器的。即容器的体积有多大，气体的体积就是多大。实际生产中经常会观察到，一定质量的气体在温度一定的条件下，容器的体积越小，则气体的压力就越大，相反，容器的体积越大，则气体的压力就越小。同时，我们也知道，一定容积的气体，当温度不同时，它所显示的压力也不同。

例如，某一定质量的氯气，当压力为760〔毫米汞柱〕、温度为273〔°K〕时，其体积为14〔升〕，而当压力变为750〔毫米汞柱〕、温度变为300〔°K〕时，其体积就是15.6〔升〕。

又如，某一定质量的气体，在一定的压力下，当温度为-23〔°C〕时，其体积是500〔毫升〕，若温度改变为23〔°C〕时，其体积就是529〔毫升〕了。我们说，当气体的压力、温度、体积（严格来说是摩尔比容）一定，气体的状态就被决定了，这些决定气体状态的量称为状态变量。

气体的状态变量（又称状态参数）很多，如温度、压力、体积（严格来说是摩尔比容，即一摩尔气体物质所占有的空间）、内能、焓……等等。气体状态被确定时，这些状态参数也就有了固定的数值。要确定单一气体所处的状态并不需要知道全部的状态参数而仅需知道其中任意二个就可以了，其他

参数可以由已知的二个参数通过计算求得。确定气体状态的参数通常选用可测物理量，如温度、压力、摩尔比容中的任意二个。

综上所述，气体的温度、压力与摩尔比容之间仅需确定其中二个参数，第三个参数值即可确定。显然气体的温度、压力、摩尔比容之间存在一定关系，这种关系用数学形式予以表达称作气体状态方程。

二、理想气体状态方程

当气体分子本身的体积相对于整个容器而言可以略而不计，分子之间没有相互作用，分子之间相互碰撞时没有能量损失时，则称此气体为理想气体。真正的理想气体在自然界是不存在的，但在化工计算中，当气体的压力不高，温度不太低的情况下，大致可以看成是理想气体。

对于理想气体，其温度、压力、摩尔比容之间存在如下简单关系。

$$\frac{Pv}{T} = R (\text{常数}) \quad (3-1)$$

式中 P ——气体的绝对压力；

T ——气体的热力学温度（开尔文温度）；

v ——气体的摩尔比容。如气体的量为 n （摩尔）、体积为 V ，则：

$$v = \frac{V}{n} \quad (3-2)$$

将式（3-2）代入式（3-1）经整理可得：

$$\frac{PV}{T} = nR \quad (3-3)$$

或

$$PV = nRT \quad (3-4)$$

式 (3-1)、式 (3-2) 及式 (3-3) 被称为理想气体状态方程。

尽管各式中的 R 是个常数 (称作气体常数), 但由于压力和体积可以选用不同的量度单位, 因此, R 值有不同的数值和单位。

例 3-1 气体在标准状态下的摩尔比容值为 22.4 [升/摩尔], 试确定气体常数 R 的值。

解 所谓标准状态是指气体的压力为 1 [标准大气压], 温度为 273 [K] (0°C)。

$$R = \frac{P \times v}{T} = \frac{1 \times 22.4}{273} = 0.08205 \left[\frac{\text{大气压} \times \text{升}}{\text{摩尔} \times \text{K}} \right]$$

气体常数 R 的其他常用单位和数值。

$$R = 0.08206 \quad [\text{大气压} \times \text{升} / \text{摩尔} \times \text{K}]$$

$$= 8.314 \quad [\text{焦耳} / \text{摩尔} \times \text{K}]$$

$$= 82.06 \quad [\text{大气压} \times \text{厘米}^3 / \text{摩尔} \times \text{K}]$$

$$= 0.08206 \quad [\text{大气压} \times \text{米}^3 / \text{千摩尔} \times \text{K}]$$

$$= 62.36 \quad [\text{毫米汞柱} \times \text{升} / \text{摩尔} \times \text{K}]$$

$$= 0.0848 \quad [(\text{公斤} / \text{厘米}^2) \times \text{米}^3 / \text{千摩尔} \times \text{K}]$$

$$= 10.73 \quad [(\text{磅} / \text{英寸}^2) \times \text{英尺}^3 / \text{磅分子} \times ^{\circ}\text{R}]$$

$$= 1.987 \quad [\text{千卡} / \text{千摩尔} \times \text{K}]$$

$$= 1.987 \quad [\text{英热单位} / \text{磅分子} \times ^{\circ}\text{R}]$$

例 3-2 一个 100 [米³] 的氮气柜充满氮气, 当压力为 2 [大气压] (表压), 温度为 87 [°C] 时, 问此时的氮气的重量是多少?

解 计算时注意绝对压力等于表压加上 1 [大气压]。

由已知条件:

$$P = 2 + 1 = 3 [\text{大气压}],$$

$$T = 87 + 273 = 360 [^{\circ}\text{K}],$$

$$V = 100 [\text{米}^3]$$

代入方程 (3-1) 中, 则:

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{3 \times 100}{0.082 \times 360} = 10.16 \text{ [公斤分子]}$$

已知氮的分子量 $M = 28$

$$\begin{aligned} \text{所以氮的重量 } G &= n \times M = 10.16 \times 28 \\ &= 284.55 \text{ [公斤]} \end{aligned}$$

答: 此时氮的重量为 284.55 [公斤]。

例 3-3 现有氢气一瓶, 其中氢气净重为 70 [克], 测得气瓶内的压力为 630 [毫米汞柱]、温度为 -100 [°C], 求该氢气所占的体积是多少?

解 此时的压力为绝对大气压, 因 1 [大气压] 等于 760 [毫米汞柱], 所以

$$P = \frac{630}{760} = 0.83 \text{ [大气压]}$$

$$T = -100 + 273 = 173 \text{ [°K]}$$

$$\text{氢的分子量 } M = 2.016$$

$$\therefore \text{氢的克分子数 } n = \frac{G}{M} = \frac{70}{2.016} = 34.7 \text{ [克分子]}$$

$$R = 0.082 \left[\frac{\text{大气压} \cdot \text{升}}{\text{克分子} \cdot \text{度}} \right]$$

代入方程 (3-1) 则:

$$V = \frac{nRT}{P} = \frac{34.7 \times 0.082 \times 173}{0.83} = 593 \text{ [升]}$$

答: 氢气所占的体积是 593 升。

例 3-4 某氧气钢瓶内, 灌得氧气 14 [公斤], 此时压力为 125 [大气压], 温度为 25 [°C]。由于实验室的需要, 使用部分氧气后, 钢瓶压力降至 50 [大气压]。若认为用氧过程中钢瓶温

度不变，问钢瓶内尚剩余多少公斤氧气（可近似按理想气体计算）？

解 由理想气体状态方程

$$PV = nRT = \frac{G}{M} RT$$

（ G ——重量； M ——分子量）

由于钢瓶使用前后只有钢瓶的压力和氧气的重量发生改变，若使用前后氧气的重量分别为：

$$\frac{G_1}{P_1} = \frac{VM}{RT} \quad \text{和} \quad \frac{G_2}{P_2} = \frac{VM}{RT}$$

则：

$$\frac{G_1}{P_1} = \frac{G_2}{P_2}$$

$$\therefore G_2 = G_1 \frac{P_2}{P_1} = 14 \times \frac{50}{125} = 5.6 \text{ [公斤]}$$

答：钢瓶内尚剩余5.6[公斤]氧气。

在化工生产中，反应气体是在一定的压力和温度条件下操作的，但在气体输送过程中，有时压力和温度不断发生变化，因而不同状态下有关气体体积的计算就带来不便，为此，在计算中往往把气体统一到同样状态下，即标准状态下，此时压力为1[大气压]，温度为0[℃]。这种状态下气体的体积称为“标准气体体积”。

运用理想气体状态方程来将任何条件下的气体换算为标准状态下的体积，这在化工计算中是一种常见的很普遍的计算，应当熟练地掌握它。

式（3-3）可以改写成如下形式：

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0V_0}{T_0} = \frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2} = \dots = nRT \quad (3-5)$$

式中 P 、 V 与 T 的下标是指不同状态，一般把 P_0 、 T_0 、 V_0 表示为标准状态下的压力、温度和体积。由式(3-5)很容易将某一状态下的气体体积换算成标准状态下或其他状态下的体积。

例 3-5 某工厂用乙醇胺溶液从天然气中脱除 H_2S 及 CO_2 ，已知天然气的压力为40[大气压](绝对)，温度为25[°C]，天然气的流量为70000[标准米³/时]，求天然气在该压力和温度下的实际流量。

解 一般题目中所给的压力若不注明是表压或说明是压力表上的压力，都可认为是绝对压力。

已知 $P = 40$ [大气压]

$T = 25 + 273 = 298$ [°K]

$V_0 = 70000$ [标准米³/时]

由(3-3)式可得：

$$V = \frac{P_0V_0T}{PT_0} = \frac{1 \times 70000 \times 298}{40 \times 273}$$

$$= 1910.26 \text{ [米}^3\text{/时]}$$

答：天然气的实际流量是1910.26[米³]。

例 3-6 已知0.2克氢气在温度为27°C，压力为760[毫米汞柱]时其体积是2.46[升]，求在57[°C]，19[大气压]时，该氢气的体积是多少？

解 已知 $P_1 = 760$ [毫米汞柱] = 1[大气压]

$T_1 = 27 + 273 = 300$ [°K]

$V_1 = 2.46$ [升]

$P_2 = 19$ [大气压]

$$T_2 = 57 + 273 = 330[^\circ\text{K}]$$

代入 (3-4) 式

$$\therefore \frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2}$$

$$\therefore V_2 = \frac{P_1 V_1 T_2}{P_2 T_1} = \frac{1 \times 2.46 \times 330}{19 \times 300} = 0.142[\text{升}]$$

答: 0.2克氢气在57[$^\circ\text{C}$], 19[大气压]时的体积为0.142[升]。

由式 (3-4) 可知: $PV = nRT$ 当气体的摩尔数及温度一定时, (nRT) 是定值。则

$$P \times V = \text{常数}$$

此式说明: 一定量的气体, 在一定温度下, 其压力与体积成反比。通常把这种关系称之为波义耳定律。

气体的另一条重要定律——给吕萨克定律也可由理想气体状态方程推演而得。

将式 (3-3) 改写成:

$$\frac{V}{T} = \frac{nR}{P}$$

当气体摩尔数及压力一定时, (nR/P) 为定值。则

$$\frac{V}{T} = \text{常数}$$

此式说明: 一定量的气体, 在一定压力下, 其体积与开尔文温度成正比。通常称此式为给吕萨克定律。

将式 (3-3) 改写成:

$$\frac{P}{T} = \frac{nR}{V}$$

当气体的量一定以及体积不变时, (nR/V) 为定值。则

$$\frac{P}{T} = \text{常数}$$

此式说明：一定量的气体，在体积不变时，气体的压力与开尔文温度成正比。通常称此为给吕萨克第二定律。

第二节 气体混合物的计算

实际生产中，大量的气体是气体混合物。所谓气体混合物是指它的各组分之间彼此不起化学作用，而可按任意比例混合的气体。例如天然气、炼厂气、半水煤气等。

在通常的温度、压力下，可以把各组分看作为理想气体，这种由理想气体所组成的气体混合物，我们称它为理想混合气体。如空气是由氮和氧等气体组成；烟道气是由二氧化碳、氮、氧和二氧化硫等气体组成。这种理想混合气体可以整体地当作理想气体看待，因此它可以用理想气体状态方程式进行计算。实际上的理想混合气体是不存在的，化工计算中常把接近理想混合气体的气体混合物当作理想混合气体来处理。

一、气体分压定律

由于各理想气体分子的主要差异仅仅是分子的质量不同，因此，不同种类的理想气体分子相互混合时，其对容器壁的压力理应是混合气体中每种分子各自对器壁的压力（称为该组分的分压）的总和。若各组分的分压分别为 P_A 、 P_B …… P_N ，混合气体的总压为 P ，则

$$P = P_A + P_B + \cdots + P_N \quad (3-5)$$

式(3-5)称为道尔顿分压定律。

混合气体中每一组分的分压值可以由理想气体状态方程求得：

$$\left. \begin{array}{l} \text{对于 A 组分} \\ \text{对于 B 组分} \\ \vdots \\ \vdots \\ \text{对于 N 组分} \end{array} \right\} \begin{array}{l} P_A V = n_A RT \\ P_B V = n_B RT \\ \vdots \\ \vdots \\ P_N V = n_N RT \end{array} \quad (3-6)$$

式中 P_A, P_B, \dots, P_N 为各组分的分压。

n_A, n_B, \dots, n_N 为各组分的摩尔数。

显然: $P = P_A + P_B + \dots + P_N$

$$n = n_A + n_B + \dots + n_N$$

将 (3-6) 各式加和可得

$$(P_A + P_B + \dots + P_N)V = (n_A + n_B + \dots + n_N)RT$$

$$PV = nRT \quad (3-7)$$

此式与式 (3-4) 并不相同, 式 (3-4) 适用于单一组成的气体, 式 (3-7) 适用于气体混合物, 式中 P 是混合气体总压而 n 则是混合气体总物质的量。

将式 (3-6) 与式 (3-7) 相除可得:

$$\left. \begin{array}{l} \frac{P_A}{P} = \frac{n_A}{n} = N_A \text{ 或 } P_A = PN_A \\ \frac{P_B}{P} = \frac{n_B}{n} = N_B \text{ 或 } P_B = PN_B \\ \vdots \\ \vdots \\ \frac{P_N}{P} = \frac{n_N}{n} = N_N \text{ 或 } P_N = PN_N \end{array} \right\} \quad (3-8)$$

式中 $N_i = n_i/n$ 称 i 组分的分子分数。

此式说明: 混合气体中某组分的分压值等于该组分在混合气体中的分子分数与气体总压的乘积。这也是道尔顿分压定律的另一种表示形式。

例 3-7 在容积为20[升]的容器中装有CO与CO₂的混合气体。在50℃时,容器的总压为7.95[大气压],CO的分压为2.65[大气压]。求该混合物中CO与CO₂的摩尔数各为多少?

解 由式(3-8)可以求出CO的分子分数。

$$N_{\text{CO}} = \frac{P_{\text{CO}}}{P} = \frac{2.65}{7.95} = 1/3$$

CO的分子分数为

$$N_{\text{CO}_2} = 1 - N_{\text{CO}} = 1 - 1/3 = 2/3$$

由式(3-7)可以求出气体总的摩尔数。

$$n = \frac{PV}{RT} = \frac{7.95 \times 20}{0.082 \times 323} = 6 \text{ [摩尔]}$$

CO的摩尔数为:

$$n_{\text{CO}} = n \times N_{\text{CO}} = 6 \times 1/3 = 2 \text{ [摩尔]}$$

CO₂的摩尔数为

$$n_{\text{CO}_2} = n \times N_{\text{CO}_2} = 6 \times 2/3 = 4 \text{ [摩尔]}$$

二、气体的分体积定律

在理想气体混合物中,混合气体的总体积为各组分气体的分体积之和。

$$V = V_A + V_B + \cdots + V_N \quad (3-9)$$

式中 V 理想气体混合物的总体积。

V_A 、 V_B 、 $\cdots V_N$ 各组分分体积。

混合气体中各组分分体积根据定义可按理想气体方程求出:

$$\left. \begin{array}{l} \text{对于A组分} \\ \text{对于B组分} \\ \vdots \\ \vdots \\ \text{对于N组分} \end{array} \right\} \begin{array}{l} PV_A = n_A RT \\ PV_B = n_B RT \\ \vdots \\ \vdots \\ PV_N = n_N RT \end{array} \quad (3-10)$$

各式加和可得：

$$P(V_A + V_B + \cdots + V_N) = (n_A + n_B + \cdots + n_N)RT$$

则 $PV = nRT$ (3-11)

此式与 (3-7) 式相同，适用于气体混合物。

将 (3-10) 式与式 (3-11) 相除

$$\left. \begin{aligned} \frac{V_A}{V} &= \frac{n_A}{n} = N_A \text{ 或 } V_A = N_A V \\ \frac{V_B}{V} &= \frac{n_B}{n} = N_B \text{ 或 } V_B = N_B V \\ &\vdots \\ \frac{V_N}{V} &= \frac{n_N}{n} = N_N \text{ 或 } V_N = N_N V \end{aligned} \right\} \quad (3-12)$$

综上所述：在理想气体混合物中，混合气体的总体积为各组分气体的分体积之和。某一组分的分体积等于总体积与该组分的分子分数的乘积。此即是理想气体混合物的分体积定律，也称为阿末格定律。

由式 (3-12) 可知，理想气体混合物中某组分的体积分数 (V_i/V) 与分子分数 (n_i/n) 的值相等，这也是理想气体混合物的一个常用的关系式。

例 3-8 已知氮气与空气组成的混合气体，其重量组成为：氧占21.1%；氮占69.8%；氢占9.1%，求各组分的体积百分数。

解 先将气体各组分的分子分数求出。

设混合气体为100[克]

则： 氧气 = $21.1/32 = 0.659$ [克分子]

氮气 = $69.8/28 = 2.495$ [克分子]

$$\text{氨气} = 9.1/17.02 = 0.535 \text{ [克分子]}$$

$$\text{混合气体总克分子数} = 0.659 + 2.495 + 0.535 = 3.689 \text{ [克分子]}$$

各组分的分子分数为：

$$N_{\text{氧}} = \frac{0.659}{3.689} \times 100\% = 17.9\%$$

$$N_{\text{氮}} = \frac{2.459}{3.689} \times 100\% = 67.6\%$$

$$N_{\text{氨}} = \frac{0.535}{3.689} \times 100\% = 14.5\%$$

由 (3-11) 式： $V_A = N_A \cdot V$ 知，当总体积为 1 时，各组分的体积百分数即为各组分的分子分数。

答：氧、氮、氨各组分的体积百分数分别为 17.9%，67.6%，14.5%。

由气体的分压定律和分体积定律，可以导出一个在化工计算中常用的重要结果，即在低压下，若混合气体的体积组成（或衡分子组成）为已知时，则它的大部分物理常数和性质（如分子量、重度、比容、热容等）都服从加和性的规则。设 K_A, K_B, \dots, K_N 为气体混合物各组分的某一物理常数或性质，而 N_A, N_B, \dots, N_N 为混合物中各组分的分子分数（或体积分数），则此气体混合物的物性常数或性质 K 将为：

$$K = K_A N_A + K_B N_B + \dots + K_N N_N$$

三、混合气体的平均分子量、重度

单一物质组成的气体，其分子量就是组成气体物质的分子量。该气体的重度可由理想气体方程求得。

$$PV = nRT = \frac{G}{M} RT$$

$$\gamma = \frac{G}{V} = \frac{PM}{RT} \quad (3-13)$$

式中 γ —— 气体重度；

M —— 气体分子量。

混合气体是由各种气体 (A, B, \dots, N) 组成的混合物，其重度可用下面推演的关系式来计算。

若混合气体由重量为 G_A, G_B, \dots, G_N 的各种气体所组成，总重量为 $G_{混}$ 。显然存在如下关系式：

$$G_{混} = G_A + G_B + \dots + G_N \quad (3-14)$$

若该混合气体的总体积为 $V_{混}$ ，各种气体的分体积分别是 V_A, V_B, \dots, V_N ，根据重度的定义。

$$\left. \begin{aligned} \gamma_A &= \frac{G_A}{V_A} & \text{或} & & G_A &= V_A \gamma_A \\ \gamma_B &= \frac{G_B}{V_B} & \text{或} & & G_B &= V_B \gamma_B \\ &\vdots & & & \vdots & \\ \gamma_N &= \frac{G_N}{V_N} & \text{或} & & G_N &= V_N \gamma_N \\ \gamma_{混} &= \frac{G_{混}}{V_{混}} & \text{或} & & G_{混} &= V_{混} \gamma_{混} \end{aligned} \right\} \quad (3-15)$$

式中 $\gamma_A, \gamma_B, \dots, \gamma_N$ 及 $\gamma_{混}$ 分别代表各组分气体的重度和混合气体的重度。将式 (3-15) 代入式 (3-14) 经整理后得：

$$\gamma_{混} = \frac{V_A}{V_{混}} \gamma_A + \frac{V_B}{V_{混}} \gamma_B + \dots + \frac{V_N}{V_{混}} \gamma_N \quad (3-16 a)$$

由阿末格定律可知

$$\frac{V_A}{V_{混}} = \frac{n_A}{n} = N_A$$

代入式 (3-16 a) 可得混合重度的计算式。

$$\gamma_{\text{混}} = N_A \gamma_A + N_B \gamma_B + \cdots + N_N \gamma_N \quad (3-16 b)$$

式中 $\gamma_A, \gamma_B, \cdots, \gamma_N$ 可由阿末格定律、结合式 (3-13) 写成

$$\gamma_A = \frac{PM_A}{RT}, \quad \gamma_B = \frac{PM_B}{RT}, \quad \cdots, \quad \gamma_N = \frac{PM_N}{RT}$$

该关系式代入式 (3-16 b) 并整理可得:

$$\gamma_{\text{混}} = (N_A M_A + N_B M_B + \cdots + N_N M_N) \frac{P}{RT} \quad (3-17 a)$$

混合气体是一种混合物, 无法用一个分子式来表示, 也不会有分子量的。在化工计算中, 我们把混合气体当作某种单一气体来处理, 还认为它的分子量为 $M_{\text{混}}$ 。则该混合气体的重度可由式 (3-13) 求得。

$$\gamma_{\text{混}} = M_{\text{混}} \frac{P}{RT} \quad (3-17 b)$$

类比式 (3-17 a) 和式 (3-17 b) 可以看出

$$M_{\text{混}} = N_A M_A + N_B M_B + \cdots + N_N M_N \quad (3-18)$$

通常把 $M_{\text{混}}$ 称为混合气体的平均分子量, 当然它是一种虚拟的概念, 但给化工计算带来较大的方便。式 (3-20) 便是平均分子量的计算关系式。

例 3-9 某氮氢混合气中含 H_2 : 68.5%, N_2 : 31.5%, 问其在 35[℃], 1.2[大气压] (绝对) 下的重度是多少?

解 (1) 先求得氮氢混合气的平均分子量

$$M_{\text{混}} = 2 \times 68.5\% + 28 \times 31.5\% = 10.19$$

(2) 由 (3-18) 式求得混合气体的重度

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{混}} &= M_{\text{混}} \cdot \frac{P}{RT} = 10.19 \times \frac{1.2}{0.082 \times 308} \\ &= 0.48 [\text{公斤/米}^3] \end{aligned}$$

答：氮氢混合气的重度为0.48[公斤/米³]。

例 3-10 已知低温干馏煤气的组成如下：CO₂：28.42%；H₂S：8.8%；CO：4.04%；CH₄：24.2%；C_nH_m：6.93%；H₂：26.8%；N₂：0.81%。试求上述煤气的重度为多少？

解 (1) 由(3-15)式先求得每一组分的重度

$$\gamma_{\text{CO}_2} = \frac{44}{22.4} = 1.96; \quad \gamma_{\text{H}_2\text{S}} = \frac{34}{22.4} = 1.52;$$

$$\gamma_{\text{CO}} = \frac{28}{22.4} = 1.25; \quad \gamma_{\text{CH}_4} = \frac{16}{22.4} = 0.71;$$

$$\gamma_{\text{C}_n\text{H}_m}(\text{以C}_2\text{H}_4\text{计}) = \frac{28}{22.4} = 1.25;$$

$$\gamma_{\text{H}_2} = \frac{2}{22.4} = 0.09; \quad \gamma = \frac{28}{22.4} = 1.25$$

(2) 由(3-14)式求得煤气的重度

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{煤气}} &= 1.96 \times 28.42\% + 1.52 \times 8.8\% + 1.25 \times 4.04\% \\ &\quad + 0.71 \times 24.2\% + 1.25 \times 6.93\% + 0.09 \times 26.8\% \\ &\quad + 1.25 \times 0.81\% \\ &= 1.034[\text{公斤/标准米}^3] \end{aligned}$$

答：煤气的重度为1.034[公斤/标准米³]。

第三节 真实气体状态方程及其计算

前面已经提到，严格的说，理想气体是不存在的，这是因为任何气体的分子都占有一定空间，并且在它们分子之间相互有作用力。当压力增加时（此时气体密度增大），气体各分子间的距离减小，这样一方面使得各分子间的作用力增大，另一方面又使得分子所占的体积在气体体积中比例增加，因而使气体偏离理想气体的性质越远，这时若将这种状态下的气体再作

为理想气体处理(即忽略分子间作用力及分子所占有的体积),就与实际气体出现较大的偏差,这种气体必须作为真实气体来处理。

描写真实气体性质的方程称为真实气体状态方程。已经有许多经验与半经验的状态方程式。大多数方程都是在理想气体状态方程基础上加以修正,用以弥补在理想气体中对分子间的相互作用力和分子占有体积方面的忽略所造成的偏差。

已提出的真实气体状态方程式很多,如范德华方程,培太-勃里其曼方程等,由于在计算应用中比较繁杂,这里就不一一介绍了,可参看有关书籍。

下面介绍一种在化工计算中常用的计算方法。这种方法介绍起来比较麻烦,但使用起来却比较简单。由于化工生产越来越趋于高压、高温或高压、低温,因此真实气体的计算方法就越来越重要了。

一、压缩系数

用一个校正因子-压缩系数来修正理想气体状态方程,从而修正真实气体对理想气体的偏差是常用的一种计算真实气体的方法。此时气体状态方程可以写为:

$$PV = ZnRT \quad (3-19)$$

式中 Z ——压缩系数。

对理想气体而言 $Z = 1$, 对真实气体则以 $Z > 1$ 或 $Z < 1$ 来说明这些气体不易被压缩或易被压缩,它的大小与气体的种类、压力及温度等因素有关。

对1克分子理想气体而言,方程(3-19)可写作:

$$PV = ZRT \quad (3-20)$$

在有的手册中用压缩度 A 来表示,它是表示实际气体的 PV 乘积与它在标准状况下的 P_0V_0 乘积之比。即:

$$A = \frac{PV}{P_0 V_0} = \frac{PV}{RT_0} \quad (3-21 a)$$

由此压缩系数与压缩度的关系为：

$$Z = A \frac{T_0}{T} \quad (3-21 b)$$

某些气体的压缩度或压缩系数见图 (3-1) (3-2) (3-3)。

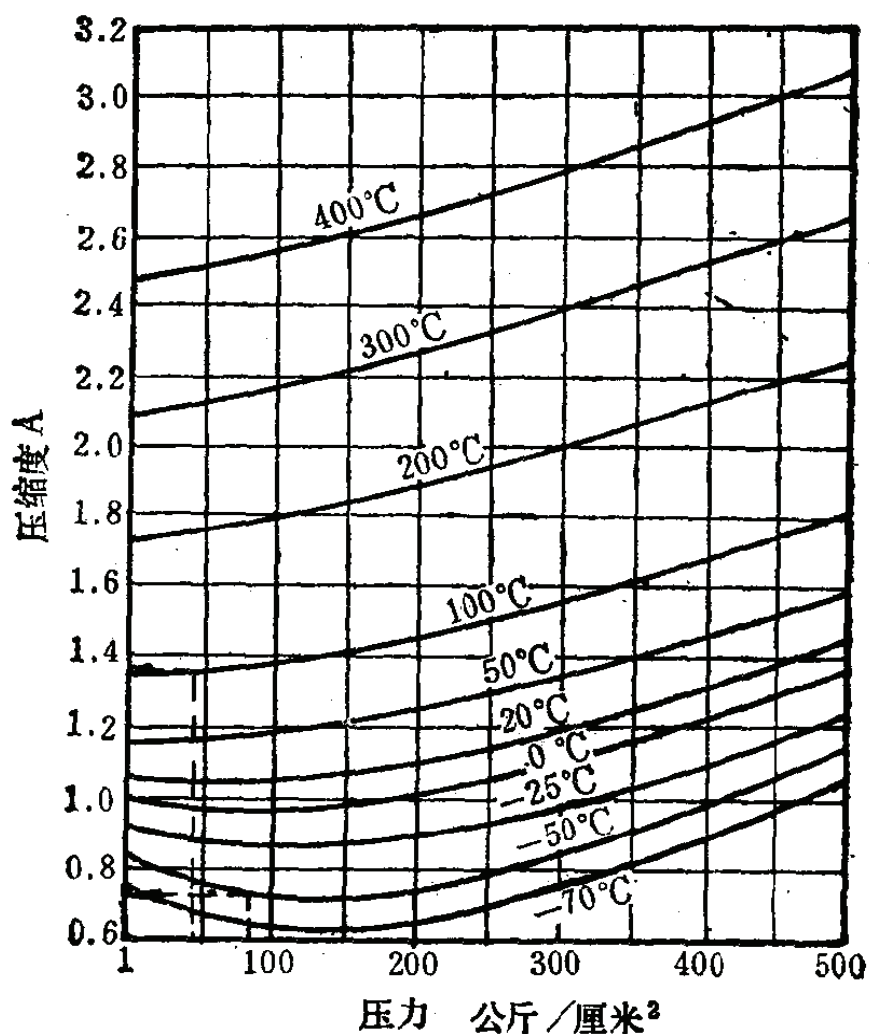


图 3-1 氮的压缩度 (在0℃和1公斤/厘米²时A=1)

例 3-11 现有2〔米³〕的氮气，其初始状态为50〔℃〕、40〔大气压〕，通过压缩后，压力为80〔大气压〕，然后进行冷却至-50〔℃〕，问此时氮的体积为多少？

解 (1) 按理想气体计算

令 $P_1V_1T_1$ 、 $P_2V_2T_2$ 分别为压缩前、后气体的状态。

由式(3-5)

$$\frac{P_1V_1}{T_1} = \frac{P_2V_2}{T_2}$$

$$V_2 = \frac{P_1V_1T_2}{P_2T_1} = \frac{40 \times 2 \times (273 - 50)}{80 \times (273 + 50)} \\ = 0.6904 [\text{米}^3]$$

(2) 按真实气体计算

由公式 $P_1V_1 = Z_1nRT_1$ 、 $P_2V_2 = Z_2nRT_2$

由图 3-1 查得：氮气在 $50[^\circ\text{C}]$ 、 $40[\text{大气压}]$ 下的压缩度 $A_1 = 1.1866$ ；在 $-50[^\circ\text{C}]$ 、 $80[\text{大气压}]$ 下的压缩度 $A_2 = 0.7533$ 。

换算为压缩系数 $Z = \frac{AT_0}{T}$

$$\therefore Z_1 = 1.1866 \times \frac{273}{323} = 1.003$$

$$Z_2 = 0.7533 \times \frac{273}{223} = 0.9222$$

代入下式：

$$V_2 = \frac{Z_2P_1V_1T_2}{Z_1P_2T_1} = \frac{0.9222 \times 40 \times 2 \times 223}{1.003 \times 80 \times 323} = 0.6348 [\text{米}^3]$$

由以上计算知，在上述压力和温度条件下，氮气若按理想气体来处理，存在一定偏差。

例 3-12 计算甲烷 $400[\text{公斤}]$ 、温度为 $25[^\circ\text{C}]$ 、压力为 $20[\text{大气压}]$ 时之体积为多少？

解 查图 3-2，当 $P = 20[\text{大气压}]$ 、 $T = 273 + 25 = 298[^\circ\text{K}]$ 时， $Z = 0.966$ 、 $n = 400/16 = 25[\text{公斤分子}]$

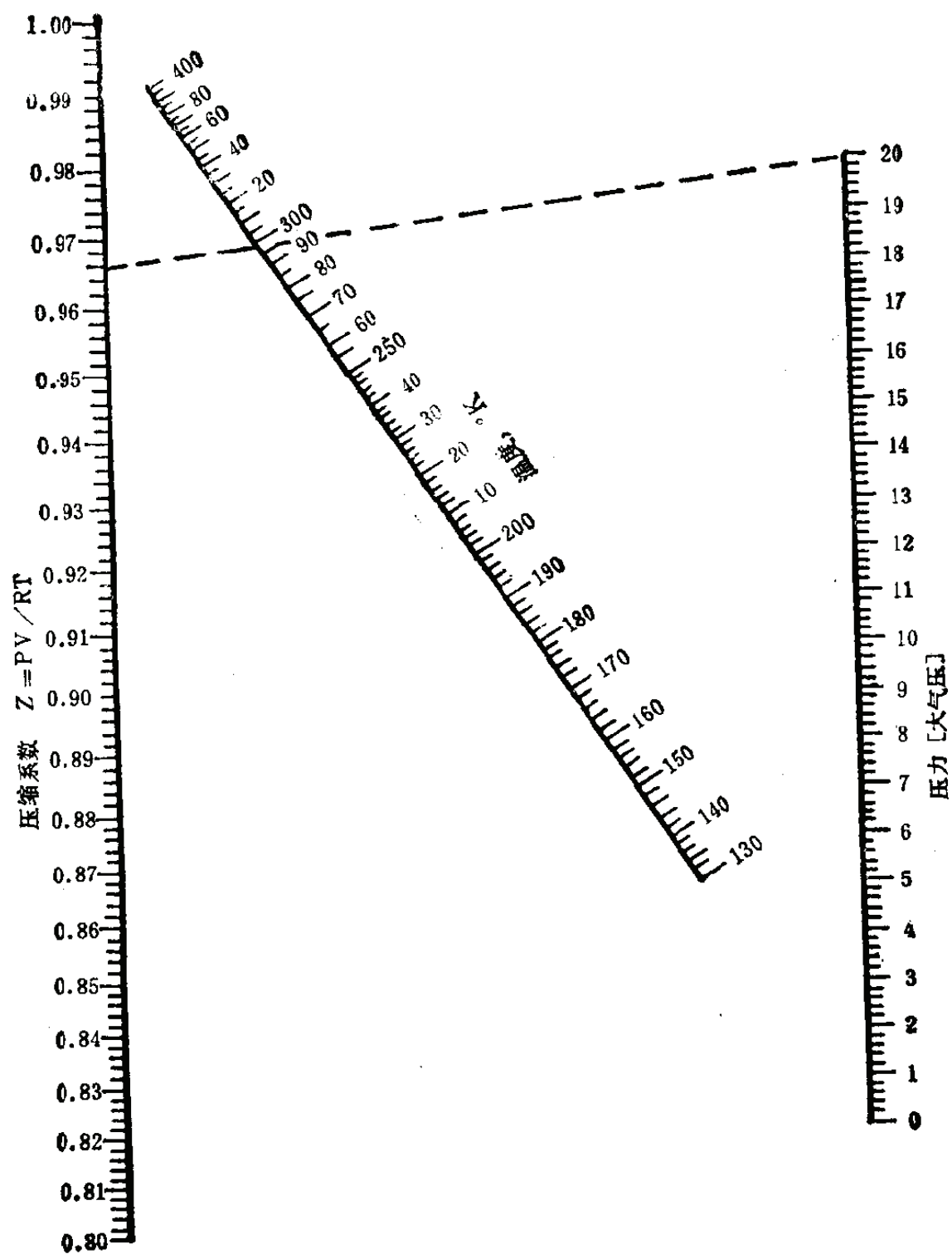


图 3-2 甲烷的压缩系数

代入公式 $PV = ZnRT$

$$\therefore V = \frac{ZnRT}{P} = \frac{0.966 \times 25 \times 0.082 \times 298}{20} = 29.5 \text{ [米}^3\text{]}$$

答：甲烷的体积为29.5[米³]。

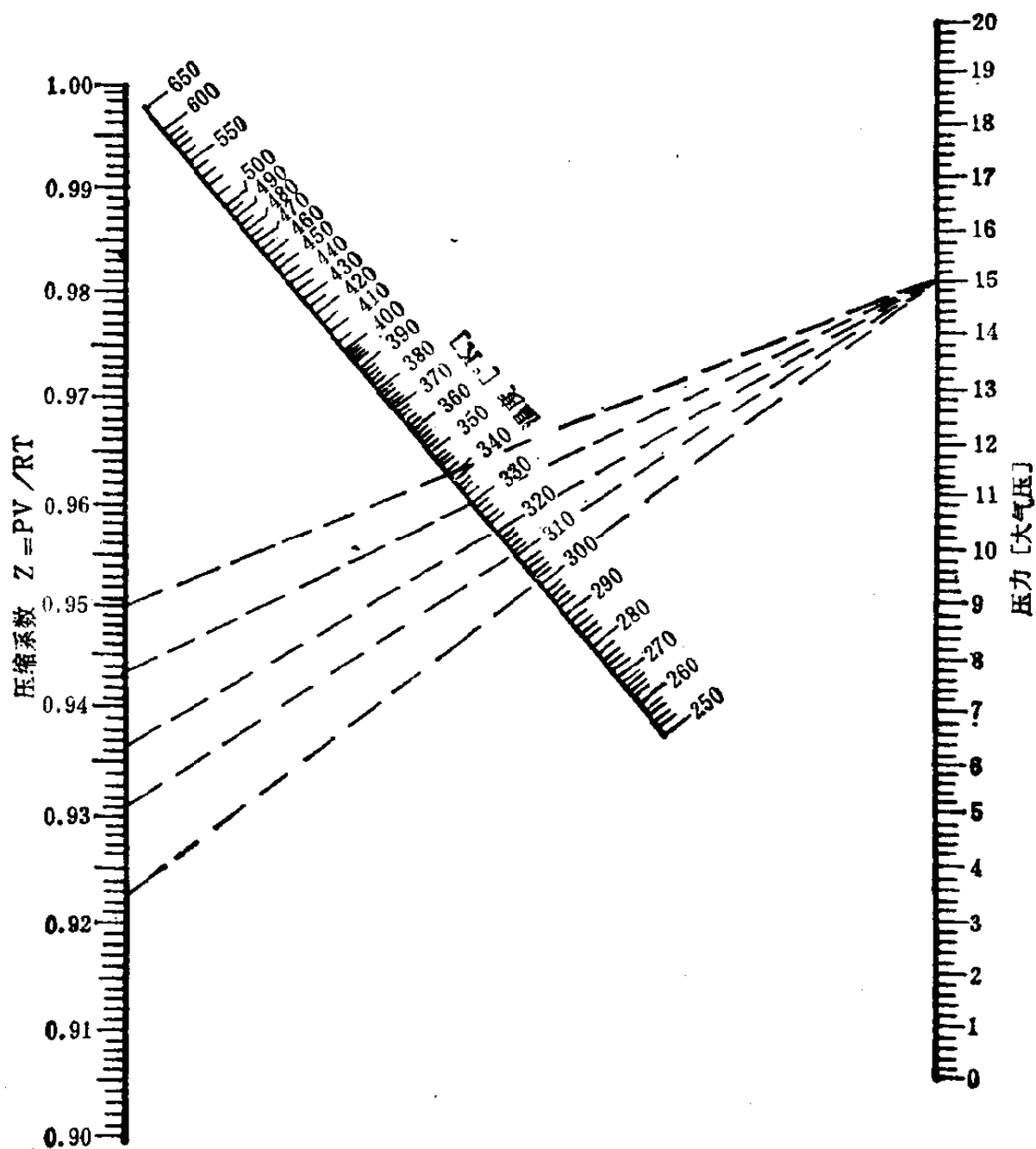


图 3-3 CO_2 的压缩系数

例 3-13 已知某钢筒内盛3.5[米³]CO₂气体,重量为90[公斤],试计算当气体最高允许压力为15[大气压]时,钢筒内气体最高不能超过多少温度?

解 (1) 先由理想气体状态方程估算温度

$$n = \frac{90}{44} = 2.05$$

$$T = \frac{PV}{nR} = \frac{15 \times 3.5}{2.05 \times 0.082} = 312.3[^\circ\text{K}]$$

(2) 由图(3-3)查得当 $P=15$ [大气压], $T=300$ [$^\circ\text{K}$]、 310 [$^\circ\text{K}$]、 320 [$^\circ\text{K}$]、 330 [$^\circ\text{K}$]、 340 [$^\circ\text{K}$]时的压缩系数 Z ,在坐标纸上绘出 Z 与 T 的关系线。如图中线 a 。

$$\text{由(3-19)式知: } T = \frac{PV}{ZnR} = \frac{312.3}{Z}$$

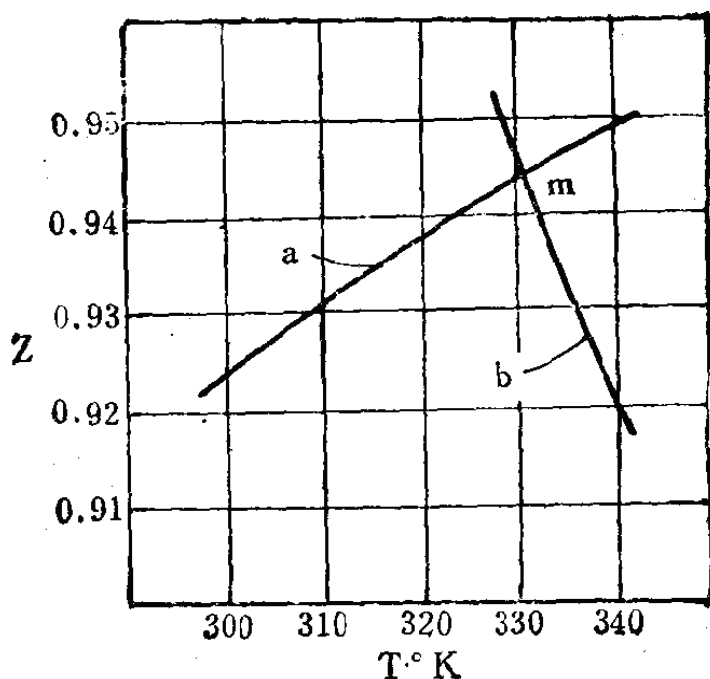
由上式代入不同压缩系数 Z 的值,并求出相应的 T ,然后作出图线,如图中线 b 。

| | | | | |
|-----------------------|-------|--------|-------|-------|
| Z | 0.95 | 0.94 | 0.93 | 0.92 |
| $T(^{\circ}\text{K})$ | 328.7 | 332.23 | 335.8 | 339.5 |

线 a 与线 b 交于 m 点,该点所对应的温度为 331 [$^\circ\text{K}$] (或 58°C)。

答: 钢筒内气体最高温度不能超过 331 [$^\circ\text{K}$]或 58 [$^{\circ}\text{C}$]。

各种气体的压缩系数可查阅有关手册。当某些气体不能直接由压力-温度查得压缩系数时,可由所谓“普遍化压缩系数图”查得。为了掌握查该图的方法,下面要先介绍一下有关临界状态、对比状态的概念。



例 3-12 附图

二、对比状态

我们知道，任何气体被压缩时，当压力增加到一定程度时，气体就有可能被液化。这是因为当压力增加时气体各分子间距离必然接近，因而形成液态。这种使气体液化时的压力，一般来说是随着温度的增高而增加的。例如：氮气温度在 $-195.87[^\circ\text{C}]$ 时，只要在 $1[\text{公斤/厘米}^2]$ 的压力下即可液化，温度在 $-157.95[^\circ\text{C}]$ 时则必须在 $20[\text{公斤/厘米}^2]$ 压力下才能液化，而温度在 $-147.13[^\circ\text{C}]$ 时，就要在 $34.59[\text{公斤/厘米}^2]$ 压力下才能液化。但是在超过 $-147.13[^\circ\text{C}]$ 后，氮气在任何压力下也不会液化。对于任何气体来说都有这样一个“温度界限”，该温度就称为“临界温度”。也就是说，在这个温度以上的气体，无论增加多么大的压力，也不会使其液化。不同的气体，临

界温度的值是不同。如氧和空气的临界温度分别为 $-118.8[^\circ\text{C}]$ 和 $-140.7[^\circ\text{C}]$ 。气体在临界温度时使之液化的最低压力称为“临界压力”。在临界温度和临界压力下的 1 克分子物质所占有的体积（摩尔比容）就是它的“临界体积”或“临界比容”。任何气体处于临界温度和临界压力下的状态称为“临界状态”。

可以运用“临界状态”的性质来求得真实气体的压缩系数。若知某气体所处的状态为 P 、 T 、 V ，则它们分别与临界压力 P_c 、临界温度 T_c 、临界体积 V_c 的比值用称为对比值的 P_R 、 T_R 、 V_R 表示。即：

$$\text{对比压力} \quad P_R = \frac{P}{P_c} \quad (3-22 a)$$

$$\text{对比温度} \quad T_R = \frac{T}{T_c} \quad (3-22 b)$$

$$\text{对比体积} \quad V_R = \frac{V}{V_c} \quad (3-22 c)$$

实验证明，两种性质不同的真实气体，当它的对比温度 T_R 相同，对比压力 P_R 相同时，则它们的对比体积也必定相同。处于同一对比温度与对比压力下的气体称为处于“对应状态”。许多气体当处于对应状态时，它们的许多性质具有一定的简单关系。如许多气体处于对应状态时（ P_R 、 T_R 相同）它们的压缩系数相同。根据对应状态原理，在实验基础上对二氧化碳、氮、氨、甲烷、丙烷和戊烷等近 30 种气体所得数据的平均数，绘制了 P_R 、 T_R 对压缩系数 Z 的关系图，这个图就是气体的“普遍化压缩系数图”，如图(3-4)所示。

在应用上图时，对于氢及氦两种气体不太符合，需在临界参数上进行校正后才比较正确。

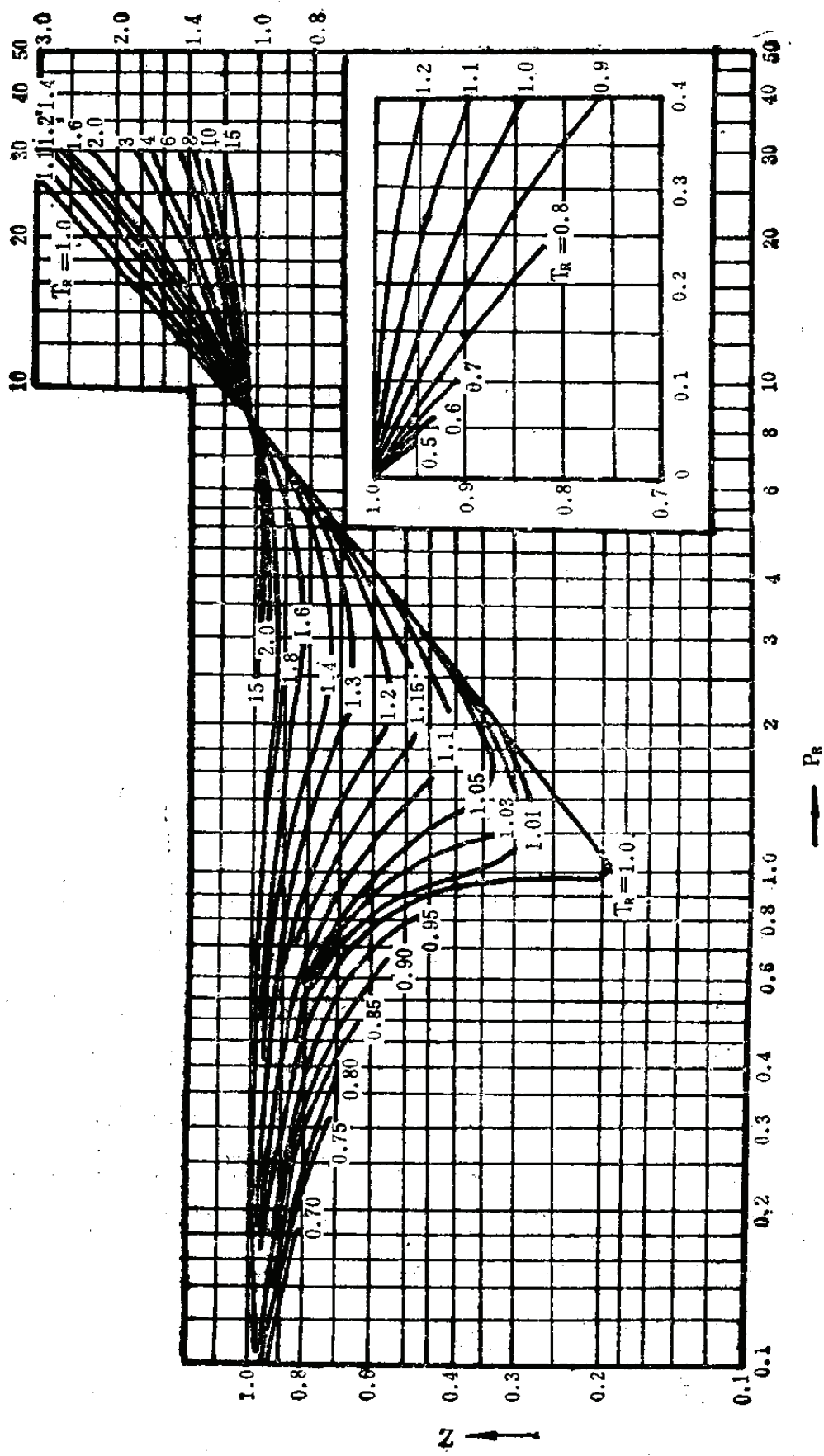


图 3-4 气体的压缩系数与对比压力和对比温度的关系

即:
$$T_R = \frac{T}{T_c + 8}; \quad P_R = \frac{P}{P_c + 8}$$

例 3-14 对于例(3-3)中已知条件,若按真实气体计算时,问钢瓶内尚余多少公斤氧气?

解 由真实气体方程

$$PV = ZnRT = \frac{G}{M} ZRT$$

使用前后钢瓶内氧的重量分别为:

$$\frac{Z_1 G_1}{P_1} = \frac{VM}{RT}; \quad \frac{Z_2 G_2}{P_2} = \frac{VM}{RT}$$

$$\therefore G_2 = \frac{Z_1 P_2 G_1}{Z_2 P_1}$$

由附表查得氧的 $P_c = 49.7$ [大气压], $T_c = 154.3$ [°K], 因此氧在 125 [大气压]、25 [°C] 时

$$P_R = \frac{125}{49.7} = 2.5; \quad T_R = \frac{273 + 25}{154.3} = 1.93$$

氧在 50 [大气压]、25 [°C] 时

$$P_R = \frac{50}{49.7} = 1.006; \quad T_R = \frac{273 + 25}{154.3} = 1.93$$

由上数据查图(3-4)得 $Z_1 = 0.92$; $Z_2 = 0.97$

$$\therefore G_2 = \frac{0.92 \times 50 \times 14}{0.97 \times 125} = 5.3 \text{ [公斤]}$$

按理想气体计算时为 5.6 [公斤], 两种计算结果相比可知, 在上述条件下按理想气体计算是有较大偏差的。

例 3-15 合成尿素所用的 CO_2 离心压缩机一段入口流量为 28200 [标准米³/时], 压缩机四段出口压力表读数为 154 [公斤/厘米²], 四段出口温度为 120 [°C]。若压缩机吸入气体以纯

CO₂ 计, 试求四段出口气体在操作状态下的体积流量〔米³/时〕是多少?

解 由有关手册中查得标准状况下CO₂ 的公斤分子体积为22.26〔标准米³/公斤分子〕, 故压缩机吸入CO₂的公斤分子流量为:

$$n = \frac{28200}{22.26} = 1268 \text{ [公斤分子/时]}$$

由附录Ⅱ 查得CO₂的临界常数 $P_c=72.9$ 〔大气压〕; $T_c=304.2$ 〔°K〕, 知压缩机出口状态为: $P = \frac{154}{1.033} + 1 = 150.1$ 〔大气压〕; $T = 273 + 120 = 393$ 〔°K〕

$$\therefore P_R = \frac{150.1}{72.9} = 2.06; \quad T_R = \frac{393}{304} = 1.293$$

由图(3-4)查得 $Z=0.70$, 故四段出口状态CO₂的千摩尔比容为:

$$V = \frac{ZRT}{P} = \frac{0.7 \times 0.082 \times 393}{150} = 0.1507 \text{ [米}^3\text{/公斤分子]}$$

折合为体积流量得:

$$1268 \times 0.1507 = 191 \text{ [米}^3\text{/时]}$$

答: 四段出口CO₂气体的体积流量为191〔米³/时〕。

三、混合气体的压缩系数

在化工生产中, 大多数遇到的气体为混合气体, 其组成在生产过程中往往不断变化, 因此用普遍化压缩系数来计算混合气体 $P-V-T$ 的关系更具有实际意义。

下面简单介绍常用方法

1. 加和法

混合气体的压缩系数可以用下式求得：

$$Z_{\text{混}} = Z_1 \cdot N_1 + Z_2 \cdot N_2 + \cdots + Z_i N_i \quad (3-23)$$

式中 $Z_{\text{混}}$ ——混合气体的压缩系数；

Z_1, Z_2, \cdots, Z_i ——混合气体中各纯组分的压缩系数；

N_1, N_2, \cdots, N_i ——混合气体中各纯组分的衡分子分数。

(3-23) 式表示了混合气体的压缩系数等于混合气体各组分气体在总压下的压缩系数与该组分气体的分子分数的乘积的总和。

2. 虚拟临界参数法

我们将混合气体中各组分的临界参数与其分子分数的乘积的总和定为虚拟临界参数。如：

$$\left. \begin{aligned} P'_c &= P_{c1} \cdot N_1 + P_{c2} \cdot N_2 + \cdots + P_{ci} N_i \\ T'_c &= T_{c1} \cdot N_1 + T_{c2} \cdot N_2 + \cdots + T_{ci} N_i \end{aligned} \right\} \quad (3-24)$$

式中 P'_c, T'_c ——混合气体的虚拟临界压力和虚拟临界温度；

P_{ci}, T_{ci} ——混合气体中 i 组分的临界压力和临界温度；

N_1, N_2, \cdots, N_i ——混合气体中各组分的分子分数。

然后按上述虚拟临界参数求出混合气体的对比温度和对比压力，由普遍化压缩系数图（图3-4）可直接查出混合气体的压缩系数 $Z_{\text{混}}$ 。

例 3-16 已知某乙醇脱水生产乙烯的工厂，在反应器的出口气体混合物的克分子组成如下：

乙醇：5%；乙醚：14%；乙烯：72%；水：9%。混合气体的温度为 150〔℃〕，压力为 17〔大气压〕，试计算每克分子气体所占的体积为多少？

解 由附表 查得各组分临界参数为；

| 组 分 | P_c (大气压) | $T_c(^{\circ}\text{K})$ | N_i |
|-----|-------------|-------------------------|-------|
| 乙 醇 | 63.0 | 516.0 | 0.05 |
| 乙 醚 | 35.6 | 467.0 | 0.14 |
| 乙 烯 | 50.0 | 282.5 | 0.72 |
| 水 | 218.4 | 647.3 | 0.09 |

由(3-24)式计算虚拟临界参数:

$$\begin{aligned}
 P'_c &= P_{c_1} \cdot N_1 + P_{c_2} \cdot N_2 + P_{c_3} \cdot N_3 + P_{c_4} \cdot N_4 \\
 &= 0.05 \times 63.0 + 0.14 \times 35.6 + 0.72 \times 50 \\
 &\quad + 0.09 \times 218.4 = 63.79
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 T'_c &= T_{c_1} \cdot N_1 + T_{c_2} \cdot N_2 + T_{c_3} \cdot N_3 + T_{c_4} \cdot N_4 \\
 &= 0.05 \times 516 + 0.14 \times 467 + 0.72 \times 282.5 \\
 &\quad + 0.09 \times 647.3 = 352.83
 \end{aligned}$$

求虚拟对比温度、虚拟对比压力

$$T'_R = \frac{150 + 273.2}{352.83} = 1.199$$

$$P'_R = \frac{17}{63.79} = 0.266$$

由图(3-4)查得 $Z_{\text{混}} = 0.97$

所以

$$V = \frac{Z_{\text{混}} RT}{P} = \frac{0.97 \times 0.082 \times 423.2}{17} = 1.98 [\text{升}]$$

答: 每克分子混合气体所占的体积为1.98[升]。

四、高压下混合气体重度的计算

由真实气体状态方程 $PV = ZnRT$ 和(3-18)式可以导出高压下混合气体重度的计算式:

$$\gamma_{\text{混}} = \frac{M_{\text{混}}}{Z_{\text{混}}} \cdot \frac{P}{RT} \quad (3-25)$$

上式可以看作在高压下真实气体的重度是用混合气体的压缩系数对理想混合气体重度的修正。

例 3-17 合成氨生产中, 新鲜气成分为: H_2 : 71.4%, N_2 : 27.6%, CH_4 : 1%, 在温度为 40[°C], 压力为 320[大气压]下, 问该气体的重度为多少?

解 (1) 首先计算混合气体平均分子量

$$\begin{aligned} M_{\text{混}} &= M_{\text{H}_2} \cdot N_{\text{H}_2} + M_{\text{N}_2} \cdot N_{\text{N}_2} + M_{\text{CH}_4} \cdot N_{\text{CH}_4} \\ &= 2.016 \times 0.714 + 28 \times 0.276 + 16 \times 0.01 \\ &= 9.33 \end{aligned}$$

求混合气体压缩系数 $Z_{\text{混}}$

$$Z_{\text{混}} = Z_{\text{H}_2} \cdot N_{\text{H}_2} + Z_{\text{N}_2} \cdot N_{\text{N}_2} + Z_{\text{CH}_4} \cdot N_{\text{CH}_4}$$

由附表 及图(3-4) 分别查得各成分临界参数及压缩系数如下表:

| 组分 | T_c | P_c | T_R | P_R | Z |
|---------------|-------|-------|-------------------------------|-----------------------------|------|
| H_2 | 33.3 | 12.8 | $\frac{273+40}{33.8+8} = 7.5$ | $\frac{320}{12.8+8} = 15.4$ | 1.2 |
| N_2 | 126.0 | 33.5 | $\frac{273+40}{126} = 2.5$ | $\frac{320}{33.5} = 9.55$ | 1.15 |
| CH_4 | 190.4 | 45.8 | $\frac{273+40}{190.4} = 1.64$ | $\frac{320}{45.8} = 6.99$ | 0.95 |

$$Z_{\text{混}} = 1.2 \times 0.714 + 1.15 \times 0.276 + 0.95 \times 0.01 = 1.18$$

∴ 气体的重度为:

$$\begin{aligned} \gamma_{\text{混}} &= \frac{M_{\text{混}}}{Z_{\text{混}}} \cdot \frac{P}{RT} = \frac{9.33 \times 320}{1.18 \times 0.082 \times 313} \\ &= 98.6 \text{ [公斤/米}^3\text{]} \end{aligned}$$

(2) 首先求得高压下各纯组分的重度, 然后按下式计算:

$$\gamma_{\text{混}} = \gamma_1 \cdot N_1 + \gamma_2 \cdot N_2 + \dots + \gamma_i \cdot N_i$$

因为

$$\gamma_{\text{H}_2} = \frac{M_{\text{H}_2}}{Z_{\text{H}_2}} \cdot \frac{P}{RT} = \frac{2.016}{1.2} \times \frac{320}{0.082 \times 313}$$

$$= 20.9 \text{ [公斤/米}^3\text{]}$$

$$\gamma_{\text{N}_2} = 303.57 \text{ [公斤/米}^3\text{]}$$

$$\gamma_{\text{CH}_4} = 209.98 \text{ [公斤/米}^3\text{]}$$

$$\gamma_{\text{混}} = 20.9 \times 0.714 + 303.57 \times 0.276$$

$$+ 209.98 \times 0.01$$

$$= 100.8 \text{ [公斤/米}^3\text{]}$$

答: 新鲜气的重度为 98.6 [公斤/米³] 或 100.8 [公斤/米³]

由上述两种计算结果知, 其间存在着一定的偏差。

第四章 蒸 气

气体与蒸气两者并不完全相同。严格来讲，当气相温度在物质的临界温度以下，提高压力能使物质由气相转变成液相，我们把这部分气相物质称为蒸气。若气相温度处于物质的临界温度以上时则被称为气体。例如：空气是气体而水蒸汽就属于蒸气。

对于“蒸气”来说，由于它的密度较小，分子间距离较近，在被冷却或被压缩时很容易变回液态，因而不同于一般所说的“气体”。它不能作为理想气体看待，因为对它们必须要考虑分子间的作用力和分子本身的体积这两个因素。因而对于有关蒸气的计算不能运用理想气体状态方程式，而应采用真实气体状态方程式（多为经验式）。对常见物质的蒸气则多数用经过实验测得的数据而整理成的图表来计算。

化工生产中，各种液态物质及其混合物均有其本身的蒸气，而在液态混合物中又常以水为介质，因而对水蒸汽性质及其计算的讨论就更为重要。

第一节 基 本 概 念

一、液体的气化

液体转变为蒸气的过程，称作气化。

在任一温度下，对于任何液体，其内部总有一些运动的足够快的分子，这些分子往往容易克服邻近分子对它的吸引力而逸出液面，移向液体表面的自由空间而形成蒸气，这就是气化

现象。显然，一切有利于液体内部分子移向液体之外的条件，都会加速气化。例如提高温度。相反，当降低温度时，一些已经移向气相空间的分子又会返回液体，这种现象称作凝结。实

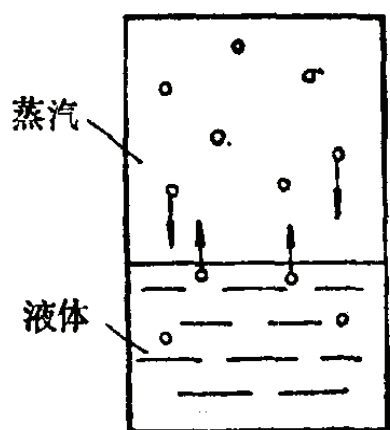


图 4-1 液体的气化示意图

际上，在一定外界条件下，任何液体表面上总是同时存在着气化和凝结现象，即同时有液相中的分子移向气相，又同时有气相中的分子移向液相。如图（4-1）所示。当前者的速度大于后者时就是气化，相反，则是凝结。

液体的气化有两种，即蒸发和沸腾。

1. 蒸发

在任何温度下，液体表面上发生气化的现象，称为蒸发。例如，一个碗里放一些醋，时间长了会变干；衣服湿了凉一会儿会变干，放在太阳光下晒一下则干的更快等等，都是蒸发现象。为什么湿衣服放在太阳光下会干的快？为什么醋放在瓶内加盖后就不易干呢？这是因为液体的蒸发速度除了与它本身的性质有关外，还随温度的增高而加快；随液体的表面积增大而加快；随液体上方气体空间中蒸气分子的密度增加而减小。另外，当液体表面自由空间的气流速度较快时，则蒸气分子带走得就越多，液体蒸发就越快。

2. 沸腾

当液体受热时温度增加，液体的蒸发强度增大，当达到某一温度时，尽管液体继续被加热，但液体温度不再升高，所供给的热量作为液体的气化潜热，使液体气化速度加快，这种现象称为沸腾。液体在一定压力下沸腾的温度称为液体在该压力

下的沸点。

不同液体的沸点不同。每一种液体在不同的压力下，沸点也各不相同。例如，水的沸点在 1.033 〔公斤/厘米²〕压力下为 100 〔℃〕，在 4.854 〔公斤/厘米²〕时为 150 〔℃〕等等。

二、饱和蒸气

当液体的气化（蒸发或沸腾）是发生在一个密闭容器中（如图4-1），就会出现液体分子的气化速度与蒸气分子的凝结速度相等，可以认为这是处于一种“动平衡状态”。在这种情况下，液体上方蒸气的密度不再改变，这种状态称为饱和状态。饱和状态下的蒸气称为饱和蒸气；饱和状态下的液体称为饱和液体。饱和蒸气的压力叫饱和压力；饱和蒸气的温度称饱和温度，这时它与液体的温度相同（即沸点）。饱和蒸气中有干饱和蒸气与湿饱和蒸气之分。当全部的液体完全气化完时，得到干饱和蒸气。当液体尚未完全蒸发完时，得到湿饱和蒸气，此时在饱和蒸气中夹带一定量的微小液体分子，因而它实际上是蒸气分子与液体分子的混合物。蒸气在湿蒸气中的重量分率叫干度，并以 x 表示，而气相中液体的重量分率叫湿度，以 y 表示。则 $x + y = 1$ 。

对于干饱和蒸气 $x = 1$ ， $y = 0$ ；而对于水 $x = 0$ ， $y = 1$ 。在气化过程中蒸气的干度由零逐渐增加到1。因此湿饱和蒸气的状态是由两个参数决定，即压力（或温度）和干度。

三、过热蒸气

在一定压力下，对于干饱和蒸气继续加热而使得温度增加，这时的蒸气称为过热蒸气。例如在一个大气压下，饱和水蒸汽的温度是 100 〔℃〕，当温度高于 100 〔℃〕时（即温度比一个大气压下的水沸点高），这种水蒸汽叫做过热水蒸汽。因此过热蒸气就是蒸气的温度高于同样压力下饱和蒸气温度下的蒸气。过

热蒸气的温度与同一压力下蒸气的饱和温度之差叫做过热度。显然，过热蒸气的状态必须由两个参数来确定（即温度和压力）。

例 4-1 已知某蒸汽管道内水蒸汽的温度为 $198[^\circ\text{C}]$ ，压力为 $12.8[\text{公斤/厘米}^2]$ ，问该水蒸汽是饱和蒸汽还是过热蒸汽？

解 由水的饱和蒸汽压表可以查得，在 $12.8[\text{公斤/厘米}^2]$ 的压力下，水蒸汽的饱和温度为 $190[^\circ\text{C}]$ ，该蒸汽为 $198[^\circ\text{C}]$ ，因此为过热蒸汽，其过热度为 $198 - 190 = 8[^\circ\text{C}]$ 。

例 4-2 某化工厂生产中有一定量的循环溶液，在蒸发器中需被加热至 $130[^\circ\text{C}]$ ，而该厂有副产 $4[\text{公斤/厘米}^2]$ （表压）的饱和水蒸汽，核算该水蒸汽是否可以用来作加热介质？若循环溶液在蒸发器中需加热至 $170[^\circ\text{C}]$ ，问需提供多少压力（表压）的饱和水蒸汽？（若要求蒸发器的传热温差为 $20[^\circ\text{C}]$ ）。

解 （1）由于蒸发器传热温差应 $\geq 20[^\circ\text{C}]$ ，所以加热蒸汽温度最低应为： $130 + 20 = 150[^\circ\text{C}]$

由表(4-1)查得 $150[^\circ\text{C}]$ 下水的饱和蒸汽压为 $4.854[\text{公斤/厘米}^2]$ ，现该厂可提供副产蒸汽为 $4 + 1 = 5[\text{公斤/厘米}^2]$ 的压力，所以该蒸汽可以利用。

（2）又若蒸发器中循环液需要加热至 $170[^\circ\text{C}]$ ，则此时的加热蒸汽应为 $170 + 20 = 190[^\circ\text{C}]$ 以上。查表(4-1)可知相对应的蒸汽压力应为 $12.8[\text{公斤/厘米}^2]$ 以上。

例 4-3 某一湿式气柜，内装有 $3000[\text{米}^3]$ 氮气，气柜内压力为 $960[\text{毫米汞柱}]$ ，温度为 $25[^\circ\text{C}]$ 。试求得氮气标准状态下的体积，并求出氮气的重量。

解 由于湿式气柜中有水封，氮气中饱和了水蒸汽。在 $25[^\circ\text{C}]$ 时水的蒸汽压可由表(4-1)中 $20[^\circ\text{C}]$ 及 $30[^\circ\text{C}]$ 时水的蒸汽压内插求得。

查 20[℃]时, 水的饱和蒸汽压为 0.02383[公斤/厘米²], 30[℃]时为 0.04325[公斤/厘米²], 所以 25[℃]时的饱和蒸汽压为:

$$\frac{1}{2}(0.02383 + 0.04325) = 0.03354[\text{公斤/厘米}^2]$$

即 $0.03354 \times 735.5 = 24.67[\text{毫米汞柱}]$

根据已知条件, 气柜内压力为 960[毫米汞柱], 所以其中氮气(干)的分压应为:

$$960 - 24.67 = 935.33[\text{毫米汞柱}]$$

利用理想气体状态方程式, 可以算出氮的标准体积为:

$$V_0 = \frac{T_0 \cdot V \cdot P}{T \cdot P_0} = \frac{273 \times 3000 \times 935.33}{298 \times 760} = 3382.4[\text{标准米}^3]$$

1[公斤分子]氮气在标准状况下为 22.4[标准米³], 则 3382.4[标准米³]应为:

$$n = \frac{3382.4}{22.4} = 151[\text{公斤分子}]$$

故氮的重量: $G = n \cdot M = 151 \times 28 = 4228[\text{公斤}]$

答: 气柜中氮气为 3382.4[标准米³], 此时氮的重量为 4228[公斤]。

第二节 饱和蒸气压与温度的关系

前面已经讲过, 在一定条件下, 当液体汽化速度与蒸气凝结速度相等时, 则处于一种“饱和状态”。饱和状态下的蒸气压称为“饱和蒸气压”或简称“蒸气压”。为了说明这个问题, 下面再举水的蒸发过程来说明。

在日常生活中可观察到, 一定温度下开口容器中的水会不停地蒸发至干。若放在密闭容器中, 在一般条件下水就不可能蒸

发干净。这是由于在密闭容器中同时存在着水的蒸发和水蒸汽的凝结，因而容器中空间里的水蒸汽的密度就不会始终上升，而是达到一定值后就不再增加，这时表明水的蒸发与水蒸汽的冷凝两者速度已达相等。在这样的情况下，我们认为水蒸汽处于饱和状态，这时的水蒸汽压力称饱和蒸汽压。

同样，任何其它液体，在密闭容器中进行蒸发时，也会有同样情况。

但是，从大量的实验和生产实践中可以观察到，不同的温度下，水的饱和蒸汽压具有不同的值，各种其它液体也是这样。如图（4-2）可以看出，温度越高，水的饱和蒸汽压越大。同时随着温度和压力的增加，液态水越来越轻（热膨胀），水蒸汽

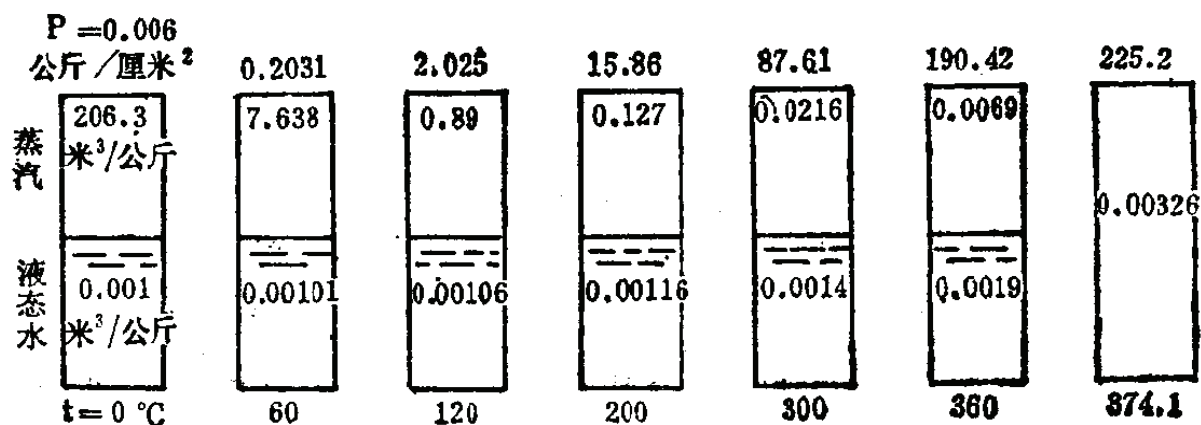


图 4-2 水的蒸汽压随温度的变化关系

越来越重（受压缩），液体与气体的差别越来越小，最后终于二者等同起来，液体与气体已无法区别，此时不仅它们的比容相同，其他性质如粘度、比热……等等都一样，该时的状态也就是我们前面讲的临界状态。另外，在相同温度下，不同液体的饱和蒸气压又有不同的值。例如 20〔°C〕时的水的蒸汽压为 17.525〔毫米汞柱〕；而乙醇在 20〔°C〕的蒸气压则为 44.5〔毫米

汞柱]；乙醚是442[毫米汞柱]。当温度改变为50[℃]时，水的蒸汽压就变为92.5[毫米汞柱]；乙醇的蒸汽压变为219.5[毫米汞柱]等。从这里可以看出，当温度增加时，液体的蒸汽压就增加。另外，在一定温度下，某些液体的蒸汽压大，某些液体的蒸汽压小，蒸汽压大意味着易挥发（气化），例乙醚比乙醇易挥发，乙醇比水易挥发。这种物质的特性在一般化工生产中可以作为与其它物质相互分离的依据。若知道它们的定量关系，就可以进行量的计算。

不同物质的饱和蒸汽压与温度的关系可在专门的手册中查找。下面给出了水与氨的饱和蒸汽压及某些物质的饱和蒸汽压。见表（4-1）、（4-2）、（4-3）。

表 4-1 不同温度下水的饱和蒸汽压

| 温 度 ℃ | 蒸 汽 压 公斤/厘米 ² | 温 度 ℃ | 蒸 汽 压 公斤/厘米 ² | 温 度 ℃ | 蒸 汽 压 公斤/厘米 ² |
|----------|-----------------------------|----------|-----------------------------|----------------|-----------------------------|
| 0 | 0.00623 | 130 | 2.754 | 260 | 47.87 |
| 10 | 0.01251 | 140 | 3.685 | 270 | 56.14 |
| 20 | 0.02383 | 150 | 4.854 | 280 | 65.46 |
| 30 | 0.04325 | 160 | 6.302 | 290 | 75.92 |
| 40 | 0.07520 | 170 | 8.076 | 300 | 87.61 |
| 50 | 0.1258 | 180 | 10.225 | 310 | 100.64 |
| 60 | 0.2031 | 190 | 12.800 | 320 | 115.13 |
| 70 | 0.3177 | 200 | 15.857 | 330 | 131.18 |
| 80 | 0.4829 | 210 | 19.456 | 340 | 148.96 |
| 90 | 0.7149 | 220 | 23.659 | 350 | 168.63 |
| 100 | 1.033 | 230 | 28.521 | 360 | 190.42 |
| 110 | 1.461 | 240 | 34.140 | 370 | 214.68 |
| 120 | 2.025 | 250 | 40.560 | 374.2 (临界点) | 225.50 |

表 4-2 不同温度下氨的饱和蒸气压

| 温 度 °K | 饱和蒸汽压 公斤/厘米 ² | 温 度 °K | 饱和蒸汽压 公斤/厘米 ² |
|-------------|-----------------------------|-----------|-----------------------------|
| 195.42(三相点) | 0.0616 | 310 | 14.530 |
| 200 | 0.0884 | 320 | 19.10 |
| 210 | 0.1814 | 330 | 24.69 |
| 220 | 0.3458 | 340 | 31.43 |
| 230 | 0.6181 | 350 | 39.46 |
| 240 | 1.0460 | 360 | 48.97 |
| 250 | 1.6862 | 370 | 60.07 |
| 260 | 2.6100 | 380 | 72.94 |
| 270 | 3.8941 | 390 | 87.76 |
| 280 | 5.6270 | 400 | 104.90 |
| 290 | 7.9061 | 405.6 | 115.20 |
| 300 | 10.833 | (临界点) | |

表 4-3 几种液体的饱和蒸汽压力

| 温度℃ | CCl ₄ | C ₂ H ₅ OH | CH ₃ COOH | C ₆ H ₆ |
|-----|------------------|----------------------------------|----------------------|-------------------------------|
| 0 | 32.9 | 12.7 | 3.5 | 25.3 |
| 10 | 56.0 | 24.2 | 6.4 | 45.2 |
| 20 | 91.0 | 44.5 | 11.8 | 75.6 |
| 30 | 142.3 | 78.5 | 20.1 | 120.2 |
| 40 | 214.8 | 133.7 | 34.2 | 183.6 |
| 50 | 314.4 | 219.9 | 56.3 | 271.4 |
| 60 | 447.4 | 350.2 | 88.3 | 390.1 |
| 70 | 621.1 | 541.1 | 137.9 | 547.4 |
| 80 | 843.3 | 812.9 | 202.3 | 753.6 |
| 90 | 1122.0 | 1187.0 | 292.7 | 1016.1 |
| 100 | 1463.0 | 1693.0 | 417.0 | 1344.3 |

大多数液体的饱和蒸气压，可以通过实验测定出来，常见液体的饱和蒸气压可从有关手册中查到，也可以由蒸气压与温

度的关系式来计算得到。

当蒸气离临界点较远，且压力较低时，可以按理想气体计算，这时蒸气压随温度的关系可以用下式表示：

$$\log P = \frac{-\Delta H}{2.303RT} + C \quad (4-1)$$

式中 P ——饱和蒸汽压 [公斤/厘米²];
 ΔH ——液体的汽化潜热 [千卡/公斤分子];
 R ——气体常数 1.987 [千卡/公斤分子·度];
 T ——液体的温度 [°K];
 C ——常数。

此式称为克拉珀龙-克劳修斯方程，简称克-克方程

由于不同液体的气化潜热不同，因此即使在相同温度下，不同液体的饱和蒸气压也不同。

气化潜热是液体在沸腾温度时，一公斤液体转变为干饱和蒸气时所消耗的热量叫作气化潜热（简称气化热）。每种物质的气化潜热随温度增高而减少。如酒精在20[°C]时气化潜热为218[千卡/公斤]，100[°C]时为194[千卡/公斤]。当达到临界温度时，气化潜热等于零。同样，在蒸气凝结时要放出热量。在一定温度下，一公斤蒸气凝结为饱和溶液时放出的热量称为凝结潜热（简称冷凝热），其值等于相同温度下的汽化潜热。

对于（4-1）式的应用，仅仅适用于某些气化潜热随温度变化不大的物质，因为上式的导出是在假定 ΔH 为常数的前提下。在化工计算中常用于在一定温度变化范围内的近似计算。

上述方程在化工计算中常常有下列应用：

（1）对一种物质，由它已知温度下的蒸气压求另一个温度下的蒸气压。

如某一物质，已知它在温度 T_1 时的饱和蒸气压 P_1 后，可

将 P_1 、 T_1 代入(4-1)式,求得常数 C ,于是:

$$C = \log P_1 + \frac{\Delta H}{2.303RT_1} \quad (4-2)$$

由(4-1)式,欲求 T_2 温度下的饱和蒸气压 P_2 ,可将求得的 C 代入(4-1)式。则:

$$\log P_2 = -\frac{\Delta H}{2.303RT_2} + C \quad (4-3)$$

将(4-2)式代入(4-3)式后得:

$$\log \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta H}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (4-4)$$

上述关系式是蒸气压与温度关系常用的简单公式,这一近似关系被很多的实践所证实。它不仅适用于纯组分,而且对固定组成的多组分也是适用的。它表示组分的平衡蒸气压随温度的提高而增加。在 $\log P$ 与 $1/T$ 的坐标上,可得一直线关系。其斜率为 $-\Delta H/2.303R$ 。

如图(4-3)表示为氨的蒸气压和温度的关系图。

例 4-4 已知乙醚在 $0[^\circ\text{C}]$ 的蒸气压为 $185[\text{毫米汞柱}]$,气化潜热为 $92.5[\text{千卡/公斤}]$ 。求乙醚在 $20[^\circ\text{C}]$ 及 $35[^\circ\text{C}]$ 的蒸气压。

解 已知乙醚分子量为 74 ,则气化潜热为: $92.5 \times 74 = 6850[\text{千卡/公斤分子}]$

(1) 当 $T = 20[^\circ\text{C}]$ 即 $293[^\circ\text{K}]$ 时

$$\begin{aligned} \log \frac{P_{20^\circ\text{C}}}{185} &= -\frac{6850}{2.303 \times 1.987} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{293} \right) \\ &= 0.374 \end{aligned}$$

\therefore $20[^\circ\text{C}]$ 时乙醚的蒸气压为: $P_{20^\circ\text{C}} = 437[\text{毫米汞柱}]$

(2) 当 $T = 35[^\circ\text{C}]$ 即 $308[^\circ\text{K}]$ 时

$$\log \frac{P_{35^{\circ}\text{C}}}{185} = \frac{6850}{2.303 \times 1.987} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{308} \right)$$

$$= 0.621$$

\therefore 35[$^{\circ}\text{C}$]时乙醚的蒸气压为: $P_{35^{\circ}\text{C}} = 773$ [毫米汞柱]

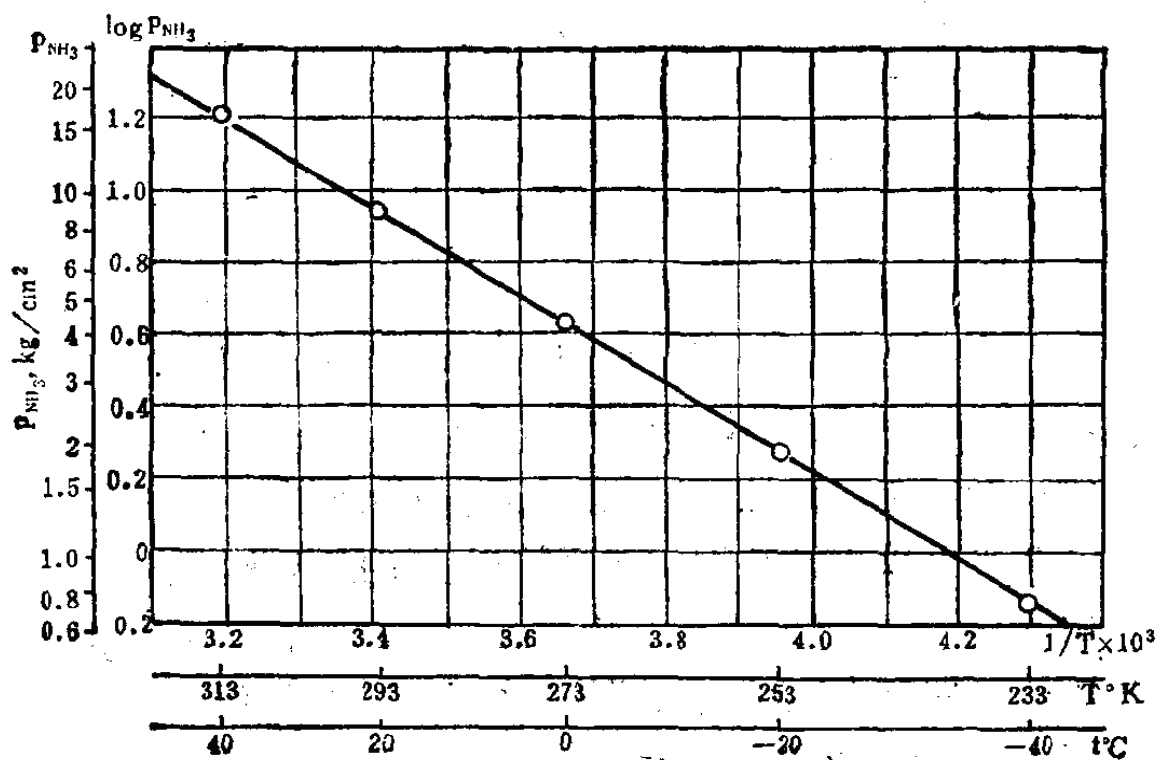


图 4-3 氨的饱和蒸汽压和温度关系

由实验测知, 乙醚蒸气压在20[$^{\circ}\text{C}$]时为442[毫米汞柱], 在35[$^{\circ}\text{C}$]时为775.5[毫米汞柱], 因此与计算值相比, 基本符合。

在化工计算中, 常常利用某一物质的正常沸点 (即一个大气压下的沸点) 来求另一温度下的饱和蒸气压, 或求另一压力下的沸点。

前面已经讲过, 某个大气压下某物质的饱和温度就是它该压力下的沸点。各种物质在一个大气压下的沸点很易查到, 因

而可推算出另一压力下的沸点或另一温度下的饱和蒸气压。

例 4-5 由甲醇的正常沸点64.65[°C], 求甲醇在200[毫米汞柱]时的沸点。(查得甲醇的汽化热为8430[千卡/公斤分子])。

解 由题已知数据:

$$\Delta H = 8430 \text{ [千卡/公斤分子]}$$

$$T_1 = 273 + 64.65 = 337.65 \text{ [°K]}$$

$$P_1 = 760 \text{ [毫米汞柱]}$$

$$P_2 = 200 \text{ [毫米汞柱]}$$

代入 (4-4) 式

$$\log \frac{200}{760} = \frac{8430}{2.303 \times 1.987} \left(\frac{1}{337.65} - \frac{1}{T_2} \right)$$

求得: $T_2 = 305 \text{ [°K]}$ 即 $t = 32 \text{ [°C]}$

答: 200[毫米汞柱]时甲醇的沸点为32[°C]。

(2) 可以求得某物质在平均温度下的气化潜热

由 (4-4) 式可知, 对某物质若能直接测得两个温度下的蒸气压值, 即可在 $\log P$ 与 $1/T$ 的坐标上求出直线斜率 $-\Delta H/2.303R$, 从而可求得气化潜热 ΔH 。

例 4-6 试求液氨在 -10°C 至 10°C 时的平均气化潜热。

解 由附表 查得 $T_1 = -10^\circ\text{C}$ 时, 氨的蒸气压 $P_1 = 2.966$ [公斤/厘米²]; $T_2 = 10^\circ\text{C}$ 时, $P_2 = 6.27$ [公斤/厘米²], 代入公式 (4-4)

$$\log \frac{6}{2.8} = \frac{\Delta H}{2.303 \times 1.987} \left(\frac{1}{263} - \frac{1}{283} \right)$$

$$\Delta H = \frac{0.325 \times 4.576}{0.00027} = 5510 \text{ [千卡/公斤分子]}$$

$$\text{或 } 324 \text{ [千卡/公斤]}$$

由有关手册中查得氨的气化潜热在 -10°C 时为309.6[千

卡/公斤], 在10[℃]时为292.8[千卡/公斤], 则平均气化潜热为:

$$\frac{309.6 + 292.8}{2} = 301.4 \text{ [千卡/公斤]}$$

可见计算结果有一定误差。

液体上方蒸气压与温度的关系, 更多采用的是阿妥因方程, 形式如下:

$$\log P = A + \frac{B}{T - C}$$

式中 A 、 B 、 C 都是与溶液组分有关的常数, 可由实验测得。许多物质的上述常数可在有关手册中查到。还有类似上述形式的许多经验式, 都是由一些科技工作者对某些物质作试验研究后整理而成的。如苯的蒸气压与温度的关系式为:

$$\log P = 6.90565 - 1211.033 / (t + 220.79) \quad (4-5)$$

式中 P ——苯的蒸气压[毫米汞柱];

t ——温度[℃]。适用范围0~160[℃]。

例 4-7 分别求出温度为67.135[℃]及26.888[℃]时苯的蒸气压。

解 由公式(4-5)进行计算。

$$\begin{aligned} \text{当 } t_1 = 67.135 [^\circ\text{C}] \text{ 时, } \log P_1 &= 6.90565 - \frac{1211.033}{67.135 + 220.79} \\ &= 2.699 \end{aligned}$$

所以 $P_1 = 500.7$ [毫米汞柱]

$$\begin{aligned} \text{当 } t_2 = 26.888 [^\circ\text{C}] \text{ 时, } \log P_2 &= 6.90565 - \frac{1211.033}{26.888 + 220.79} \\ &= 2.016 \end{aligned}$$

所以 $P_2 = 103.77$ [毫米汞柱]

由有关手册中查得 $t = 67.135 [^\circ\text{C}]$ 时, $P = 500.66$ [毫米汞柱]; $t = 26.888 [^\circ\text{C}]$ 时, $P = 103.77$ [毫米汞柱]。

可见公式(4-5)的计算值是较精确的。

第三节 水蒸汽的比热、热容及焓

水蒸汽状态参数之间的关系不能用理想气体的 $P-V-T$ 关系来描述,这是因为饱和水蒸汽与理想气体的偏差较大。在化工计算中,常常是通过查阅有关它的参数间关系的图或表而得。这些图或表是由实验测定后整理而得的。常用的有饱和水蒸汽表和过热水蒸汽表。在表中还提供了水蒸汽在不同条件下的焓值。焓值多被用来进行有关热量衡算(关于热量衡算将在第七章详述)。热量衡算中还将遇到比热、热容等概念,什么是比热、热容?什么是焓?下面我们先粗略的介绍一下它们的含义,详细情况将在第七章中介绍。

一、比热、热容

任何物质(气体、液体或固体)被加热时它吸收热量。反之,若它被冷却时将放出热量。若在加热或冷却过程中物质不发生相变化及化学变化时,必然表现为温度升高或降低。

物质温度升高或降低一度时吸收或放出的热量称为该物质的热容。热容的计量单位在国际单位制中是〔焦耳/K〕、在工程单位制中是〔千卡/℃〕、在绝对单位制中是〔卡/℃〕。

单位量的热容称比热,也就是说单位量的物质温度升高或降低一度需吸收或放出的热量称比热。由于比热中的单位量在不同单位制中有不同的涵意,故而在不同单位制中比热的定义也就有所不同。在国际单位制中比热的定义是1千克质量的物质具有的热容,计量单位是〔焦耳/千克 \times K〕。在工程单位制中,单位量是指物质的重量,即重量为1公斤的物质具有的热容值,计量单位是〔千卡/公斤 \cdot ℃〕,也可以用〔卡/克 \times ℃〕表示。在绝对单位制中,比热是表示质量为1克的物质具有的热

容，单位是〔卡/克 \times ℃〕。需要提醒的是，工程单位制中的比热和绝对单位制中的比热含义是不同的，即两者单位量取法不同，但它们却有相同的数值和表观一致的单位。

同一种物质的比热和热容都是随温度变化而改变的。一般手册中查到的比热数据均是指基准温度与标明温度之间的平均值。例如水在100℃时比热为1.005〔千卡/公斤 \cdot ℃〕，系指从基准温度（0℃）到标明温度（100℃）范围内的平均比热值。

对于气体而言，采用不同操作条件比热有不同的数值。气体在恒定压力下操作，此时的比热称定压比热，用符号 C_p 表示。气体在恒容条件下操作时，其比热称定容比热，用符号 C_v 表示。对于理想气体来说，定压比热和定容比热之间存在如下简单关系。

$$C_p = C_v + R$$

R 为理想气体状态方程中的气体常数。

由比热的定义可知，温度变化时物质吸收或放出的热量为：

$$Q = GC(t_2 - t_1)$$

式中 Q ——物质吸收或放出的热量；

G ——物质的量；

C ——物质的比热；

t_1 、 t_2 ——物质在吸热或放热时的初、终温度。

二、焓

在化工计算中，特别是在使用水蒸汽加热的热量计算中，常常用到焓的概念。

焓是由热力学第一定律推演而得，属状态参数。焓的确切定义将在第七章予以介绍，这里仅介绍焓与热量之间的关系。在等压条件下，某物质由一种状态变为另一状态时，其焓值的变化量恰好等于单位量物质吸收或放出的热量，因此焓的计量

单位在国际单位制中是〔焦耳/千克〕、在工程单位制中焓的计量单位为〔千卡/公斤〕、在绝对单位制中焓的单位是〔卡/克〕。与比热相同，焓在不同单位制中的涵义是不同的。

为了确定焓的值以便计算，人为规定某一基准，认为在基准条件下的焓值为零，由于基准是人为的，因此所谓焓值也是相对的。同一状态下的同一物质，由于所取基准不同可能有不同的焓值。此外焓值也可以出现负数，例如对水而言，取 0°C 的水为基准，那么零度的冰其焓值为 -80 〔千卡/公斤〕。在热量计算中，由于热量为两状态的焓差，因此不管取什么状态为基准，因其焓差为定值，故不影响热量计算值。

基于上述，饱和水（即沸点下的水）的焓值为在定压下，从 0°C 加热到沸点时水所吸收的热量，即：

$$i' = C_p(t_{\text{沸}} - 0) \quad \text{〔千卡/公斤〕} \quad (4-6)$$

式中 i' ——饱和水的焓。

饱和水蒸汽的焓值为在定压下，从 0°C 加热到沸点时的水蒸汽所吸收的热量，即：

$$i'' = C_p(t_{\text{沸}} - 0) + \gamma = i' + \gamma \quad \text{〔千卡/公斤〕} \quad (4-7)$$

式中 i'' ——饱和水蒸汽的焓〔千卡/公斤〕，

γ ——水的汽化潜热〔千卡/公斤〕。

水在 t 〔 $^{\circ}\text{C}$ 〕时的焓值为：

$$i = C_p(t - 0)$$

因为水的比热 C_p 可认为是 1，所以， $i = t$ 。

由此可知，水的焓值与其温度在数值上相等。例如， 20°C 的焓 $i = 20$ 〔千卡/公斤〕， 50°C 水的焓为 50 〔千卡/公斤〕。

由于焓是以 0 〔千卡/公斤〕为计算基准，故可用于热量计算。单位重量物质从某一状态变到另一状态所吸收或放出的热量，可用两个状态下的焓差求得。

例如，50[℃]的水降至20[℃]时所放出的热量可以由它们的焓差来求。

$$Q = 50 - 20 = 30 \text{ [千卡/公斤]}$$

水蒸汽冷凝为同温度下的水所放出的热量则为：

$$Q = i'' - i' = (i' + \gamma) - i' = \gamma \text{ [千卡/公斤]}$$

即水蒸汽在等温下冷凝为水时所放出的热量，就是它的汽化热。

对于其它物质，均可用焓差进行热量计算。

第四节 水 蒸 汽 表

水蒸汽表对有关水蒸汽性质的计算用途很大，常用的水蒸汽表有饱和水蒸汽表和过热水蒸汽表两种。

一、饱和水蒸汽表

常用的饱和水蒸汽表有两种，一种是按温度顺序排列，一种是按压力顺序排列，如表4-4a及4-4b表示。

表(4-4)中，列出相应温度(或压力)下的饱和蒸汽压

(或饱和温度)、比容 v 、重度 $\gamma \left(\frac{1}{v} \right)$ 、焓 i 和汽化热 r 。

表中分别用“'”和“''”表示饱和水与饱和蒸汽。为了查到表中所没有列出的某些中间压力或中间温度下各量的数值，可以采用内插法。

在决定湿蒸汽的各状态参数时，除去应知道它的饱和温度或饱和压力外，还要知道它的干度 x ，才能计算。如某一干度为 x 的湿蒸汽比容为 v_x ，则可用其中饱和水与干蒸汽各占的容积之和来求，即：

$$v_x = v''x + v'(1-x) \quad (4-8)$$

$$\text{或} \quad v_x = v' + x(v'' - v') \quad (4-9)$$

表 4-4a 飽 和 水 蒸 汽 表

| t °C | P 大氣壓 | v' 米 ³ /公斤 | v'' 米 ³ /公斤 | γ'' 公斤/米 ³ | I' 千卡/公斤 | I'' 千卡/公斤 | r 千卡/公斤 |
|-----------|------------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------|----------------|--------------|
| 0 | 0.006228 | 0.0010002 | 206.3 | 0.004847 | 0.000 | 597.3 | 597.3 |
| 20 | 0.02383 | 0.0010018 | 57.84 | 0.01729 | 20.04 | 606.0 | 586.0 |
| 40 | 0.07520 | 0.0010079 | 19.55 | 0.05115 | 40.01 | 614.7 | 574.7 |
| 60 | 0.2031 | 0.0010171 | 7.678 | 0.1302 | 59.98 | 623.2 | 563.2 |
| 80 | 0.4829 | 0.0010290 | 3.409 | 0.2933 | 80.00 | 631.3 | 551.3 |
| 100 | 1.0332 | 0.0010435 | 1.673 | 0.5977 | 100.10 | 639.1 | 539.0 |
| 120 | 2.0245 | 0.0010603 | 0.8917 | 1.122 | 120.3 | 646.4 | 526.1 |
| 140 | 3.685 | 0.0010798 | 0.5087 | 1.966 | 140.7 | 653.0 | 512.3 |
| 160 | 6.302 | 0.0011021 | 0.3068 | 3.259 | 161.3 | 658.7 | 497.4 |
| 180 | 10.225 | 0.0011275 | 0.1939 | 5.157 | 182.3 | 663.5 | 481.3 |
| 200 | 15.857 | 0.0011565 | 0.1272 | 7.863 | 203.6 | 667.1 | 463.5 |
| 220 | 23.659 | 0.0011900 | 0.08606 | 11.62 | 225.4 | 669.1 | 443.7 |
| 240 | 34.140 | 0.0012291 | 0.05967 | 16.76 | 247.8 | 669.5 | 421.7 |
| 260 | 47.87 | 0.0012755 | 0.04215 | 23.72 | 271.1 | 667.9 | 396.8 |
| 280 | 65.46 | 0.0013321 | 0.03013 | 33.19 | 265.4 | 663.9 | 368.5 |
| 300 | 87.61 | 0.0014036 | 0.02164 | 46.21 | 321.2 | 656.6 | 335.4 |
| 320 | 115.13 | 0.001499 | 0.01545 | 64.74 | 349.2 | 644.8 | 295.6 |
| 340 | 148.96 | 0.001639 | 0.01078 | 92.77 | 380.9 | 626.2 | 245.3 |
| 360 | 190.42 | 0.001894 | 0.006943 | 144.1 | 420.7 | 592.6 | 171.9 |
| 374 | 225.22 | 0.00280 | 0.00361 | 277.0 | 485.3 | 518.7 | 33.4 |

表 4-4b 饱和水蒸汽表

| P 大气压 | t °C | v' 米 ³ /公斤 | v'' 米 ³ /公斤 | γ'' 公斤/米 ³ | I' 千卡/公斤 | I'' 千卡/公斤 | r 千卡/公斤 |
|------------|-----------|----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|---------------|----------------|--------------|
| 0.010 | 6.698 | 0.0010001 | 131.7 | 0.007593 | 6.73 | 600.2 | 593.5 |
| 0.035 | 26.359 | 0.0010034 | 40.22 | 0.02486 | 26.39 | 608.9 | 582.4 |
| 0.10 | 45.45 | 0.0010101 | 14.95 | 0.06691 | 45.45 | 617.0 | 571.6 |
| 0.20 | 59.67 | 0.0010169 | 7.789 | 0.1284 | 59.65 | 623.0 | 563.4 |
| 0.40 | 75.42 | 0.0010261 | 4.066 | 0.2459 | 75.41 | 629.5 | 554.1 |
| 0.60 | 85.45 | 0.0010327 | 2.781 | 0.3595 | 85.47 | 633.5 | 548.0 |
| 0.80 | 92.99 | 0.0010381 | 2.126 | 0.4704 | 93.05 | 636.4 | 543.4 |
| 1.0 | 99.09 | 0.0010428 | 1.725 | 0.5797 | 99.18 | 638.7 | 539.5 |
| 1.6 | 112.73 | 0.0010538 | 1.111 | 0.9001 | 112.96 | 643.8 | 530.8 |
| 2.0 | 119.62 | 0.0010600 | 0.9019 | 1.109 | 119.94 | 646.3 | 526.4 |
| 3.0 | 132.88 | 0.0010726 | 0.6160 | 1.621 | 133.5 | 650.8 | 517.3 |
| 4.0 | 142.92 | 0.0010829 | 0.4708 | 2.124 | 143.7 | 653.9 | 510.2 |
| 5.0 | 151.11 | 0.0010918 | 0.3818 | 2.619 | 152.1 | 656.3 | 504.2 |
| 6.0 | 158.08 | 0.0011000 | 0.3214 | 3.111 | 159.4 | 658.3 | 498.9 |
| 8.0 | 169.61 | 0.0011140 | 0.2448 | 4.085 | 171.4 | 661.2 | 489.8 |
| 10.0 | 179.04 | 0.0011262 | 0.1980 | 5.050 | 181.2 | 663.3 | 482.1 |

续表

| P | t | v' | v'' | γ'' | I' | I'' | ' |
|-------|--------|--------------------|--------------------|-------------------|-------|-------|-------|
| 大气压 | ℃ | 米 ³ /公斤 | 米 ³ /公斤 | 公斤/米 ³ | 千卡/公斤 | 千卡/公斤 | 千卡/公斤 |
| 12.0 | 187.08 | 0.0011372 | 0.1663 | 6.013 | 189.8 | 664.9 | 475.1 |
| 14.0 | 194.18 | 0.0011475 | 0.1434 | 6.974 | 197.3 | 666.2 | 468.9 |
| 16.0 | 200.43 | 0.0011572 | 0.1261 | 7.931 | 204.0 | 667.1 | 463.1 |
| 18.0 | 206.14 | 0.0011662 | 0.1125 | 8.889 | 210.2 | 667.8 | 457.7 |
| 20.0 | 211.38 | 0.0011751 | 0.1016 | 9.843 | 215.9 | 668.5 | 452.6 |
| 26.0 | 224.99 | 0.0011992 | 0.07838 | 12.76 | 231.0 | 669.4 | 438.4 |
| 30.0 | 232.76 | 0.0012142 | 0.06798 | 14.71 | 239.6 | 669.5 | 430.0 |
| 40.0 | 249.18 | 0.0012493 | 0.05078 | 19.69 | 258.4 | 669.0 | 410.6 |
| 60.0 | 274.29 | 0.0013147 | 0.03312 | 30.19 | 288.4 | 665.4 | 377.0 |
| 80.0 | 293.62 | 0.0013787 | 0.02405 | 41.58 | 312.8 | 659.4 | 346.6 |
| 100.0 | 309.53 | 0.0014453 | 0.01846 | 54.17 | 334.3 | 651.7 | 317.4 |
| 120.0 | 323.15 | 0.001518 | 0.01462 | 68.40 | 354.0 | 642.4 | 288.5 |
| 140.0 | 335.09 | 0.001600 | 0.01182 | 84.60 | 372.6 | 631.6 | 259.0 |
| 160.0 | 345.74 | 0.001693 | 0.009626 | 103.9 | 391.0 | 618.9 | 227.9 |
| 200.0 | 364.08 | 0.00199 | 0.00618 | 161.9 | 431.4 | 581.1 | 149.7 |
| 224.0 | 373.6 | 0.00265 | 0.00384 | 260 | 478.0 | 522.4 | 44.3 |

在湿蒸汽干度较大时 ($x \geq 0.8$) 及压力较小时 ($P \leq 30$ 大气压), 由于饱和水的比容相对于干蒸汽的比容小得多, 可以忽略, 因此 (4-8) 及 (4-9) 式可改写为:

$$v_x = v''x \quad (4-10)$$

同理, 湿蒸汽的焓值可以下式求得:

$$\begin{aligned} i_x &= i'' \cdot x + i' (1 - x) = i' + x(i'' - i') \\ &= i' + xr \end{aligned} \quad (4-11)$$

例 4-8 计算 $P = 13$ [大气压], $x = 0.9$ 的湿蒸汽的焓与重度。

解 根据式 (4-11), 湿蒸汽的焓为:

$$i_x = i' + x \cdot r$$

由表 4-4b 查得: $i' = 193.6$ [千卡/公斤]

$$r = 472.0 \text{ [千卡/公斤]}$$

$$v'' = 0.154 \text{ [米}^3\text{/公斤]}$$

则湿蒸汽的焓为:

$$i_x = 193.6 + 0.9 \times 472 = 618.4 \text{ [千卡/公斤]}$$

根据公式 (4-10) 湿蒸汽比容可近似为:

$$v_x = xv'' = 0.9 \times 0.154 = 0.139 \text{ [米}^3\text{/公斤]}$$

所以湿蒸汽重度为:

$$\gamma = \frac{1}{v_x} = \frac{1}{0.139} = 7.19 \text{ [公斤/米}^3\text{]}$$

二、过热蒸汽表

表 (4-5) 为过热蒸汽表, 用于过热蒸汽和未饱和水, 表中粗体线将表分为两个区域, 粗线左下方为未饱和水, 粗线右上方为过热蒸汽。过热蒸汽的状态必须由两个参数确定。如表中查得在 1 [公斤/厘米²] 下, 温度为 200 [°C] 时的比容为 2.215 [米³/公斤], 又知在 400 [°C] 下比容为 1.342 [米³/公斤] 的过热

蒸汽的压力为2[公斤/厘米²]。

在等压下，对1[公斤]过热蒸汽加热时所需要的总热量，应是水被加热到达饱和时所需要的热量，加上饱和水被汽化为饱和蒸汽的汽化热，再加上饱和蒸汽被加热为过热蒸汽所需热量之总和。即：

$$Q = i' + r + C_{p\text{过}}(T - T_s) \quad [\text{千卡/公斤}] \quad (4-12)$$

这就是过热蒸汽的焓，或用下式表示： $i = i' + r + C_{p\text{过}}(T - T_s)$

式中 Q ——过热蒸汽的焓[千卡/公斤]；

T_s ——饱和蒸汽的温度[℃]；

T ——过热蒸汽的温度[℃]；

$C_{p\text{过}}$ ——过热蒸汽的平均比热[千卡/公斤·度]。

例 4-9 求压力为20[大气压](绝)，温度为360[℃]时水蒸汽的重度。

解 首先应判断该水蒸汽是饱和蒸汽还是过热蒸汽？

查表4-4 b 知： $P = 20$ [大气压]下的饱和水蒸汽温度应为211.38[℃]，因此该蒸汽为过热蒸汽。

由过热蒸汽表4-5查得在已知条件下的比容 $v = 0.144$ [米³/公斤]

$$\therefore \text{水蒸汽的重度 } \gamma = \frac{1}{0.144} = 6.94 [\text{公斤/米}^3]$$

答：水蒸汽为过热蒸汽，其重度为6.94[公斤/米³]。

例 4-10 某厂蒸汽锅炉产13[公斤/厘米²](表)的饱和蒸汽，蒸发量为4[吨/时]，若锅炉效率为0.65(指由水变为蒸汽所消耗的热量与实际消耗燃料燃烧所放出热量之比)，给水温度为25[℃]。求锅炉每小时耗煤量。(已知标准煤发热值为7000[千卡/公斤])。

解 锅炉蒸汽的绝对压力为14[公斤/厘米²]

由表4-4b查得14[公斤/厘米²]饱和蒸汽的焓为666.2[千卡/公斤]。

已知给水的温度为25[℃]，由前述知 $i = t$ ，所以，水的焓为25[千卡/公斤]。因此，由25[℃]的水加热到14[公斤/厘米²]的饱和蒸汽所需的热为：

$$666.2 - 25 = 641.2 \text{ [千卡/公斤]}$$

4[吨]蒸汽所需热量则为：

$$4 \times 641.2 \times 10^3 = 2564.8 \times 10^3 \text{ [千卡]}$$

∴ 煤的耗量为：

$$G_{\text{煤}} = \frac{2564.8 \times 10^3}{7000 \times 0.65} = 563.7 \text{ [公斤/时]}$$

例 4-11 若对例4-10中的锅炉进行适当改进，使其提高效率到0.7，并利用工厂的废热将锅炉给水提高到60[℃]，问此时锅炉耗煤可降低多少？

解 知60[℃]水的焓为60[千卡/公斤]

此时锅炉产生饱和蒸汽所需的热为：

$$666.2 - 60 = 606.2 \text{ [千卡/公斤]}$$

∴ 煤的耗量为：

$$G_{\text{煤}} = \frac{4 \times 606.2 \times 10^3}{7000 \times 0.7} = 494.9 \text{ [公斤/时]}$$

经改进后锅炉每小时耗煤可降低：

$$563.7 - 494.9 = 68.8 \text{ [公斤]}$$

由上两例可以看出，锅炉节煤的主要措施除提高锅炉本身的效率外，还可利用工厂废热提高锅炉给水温度的方法。

第五章 溶液及有关相平衡的计算

第一节 基本概念

前已讲述在化工计算中所依据的基本规律是：质量守恒、能量守恒、平衡关系及过程速率等，本章就平衡关系进行阐述，并着重讨论汽-液系统质量传递过程中的相平衡关系。为了讨论相平衡，必须首先了解以下几个基本概念：即系统、相、相平衡等的定义及物理意义。

(一) 系统 什么叫系统？系统就是我们的研究对象。系统中可以只有一种物质，也可以包括许多种物质。例如：我们研究苯和甲苯的溶液时，该溶液就是我们所指的系统，但如果要研究苯和甲苯溶液和汽相平衡时，那么系统就应该包括汽相。

(二) 相 什么叫相？相就是系统中物理性质和化学性质没有明显突变的与数量无关的任何均匀部分称为相。各相之间须有明显可分的界面。例如：一杯水，各部分具有相同的物理性质和化学性质，而且就整杯水来说，它是均匀的，因此，不论水的量是多少，水就是一个相。但在杯中再加入一块冰，则水与冰共存，水和冰虽具有相同化学性质（指组成相同），但物理性质却不一样，水与冰之间有分界面，可以用机械方法把它们分开，因此这体系中的水与冰就是两个相。同理，由水、冰和水蒸汽组成的系统，就有三个相了。又同一种物质以不同晶形共同存在时，晶体自成一相。例如硫磺可以两种晶形——单

斜晶硫和菱形硫共同存在，这时系统就有两个相。气体的混合物，不管它是由几种气体混合而成都是均匀的，没有任何分界面，所以气体混合物是一个相。

(三) 相平衡 在多相系统中，每一相中的量其生成速度和它的消失速度相等时，则这系统不论放置多久都不会有任何变化，这时系统便达到了平衡。这种相与相间的平衡叫做相平衡。例如：蔗糖溶解于水时，在一定条件下，单位时间内，未溶解的蔗糖分子进入溶液的个数，与已溶解的蔗糖分子析出溶液的个数相等时，即蔗糖的析出速度和它的消失速度相等时的状态，叫溶解平衡，也叫相平衡。

第二节 溶液及溶解度的计算

一、溶液

一种物质（或几种物质）分散到另一种物质里，形成均一的稳定的混合物，称为溶液。溶液中各部分的化学成分与物理性质皆相同。例如把一些食盐放入水中时，食盐就在水中好像“消失”了，这个现象叫做溶解。结果得到了食盐水，食盐水就是一种溶液，它是食盐分子均匀分散在水分子间的一种混合状态。这里的水就是溶剂，而食盐叫做溶质。当气体或固体溶解在液体中时，不管彼此间的相对含量如何，通常把液体当作溶剂，把溶解的气体或固体当作溶质。当液体溶解在液体中时，含量较多的成分通常称为溶剂，含量较少的成分称为溶质。在一定温度、一定压强下，溶质溶解于溶剂里，未溶解的溶质跟已溶解的溶质达到平衡状态时的溶液称为饱和溶液。

二、溶解度

一般指在一定温度、一定压强下，某种物质在 100 克溶剂里制成饱和溶液所溶解的克数，称为溶解度。

溶解度首先是随溶质和溶剂的种类不同而不同。例如：20[℃]时食盐在水中的溶解度是35.9克，而20[℃]时氯酸钾在水中的溶解度是7.4克。常用的固体在水中的溶解度可查化学手册。

溶解度也随温度、压力的变化而有不同的数值。一般说

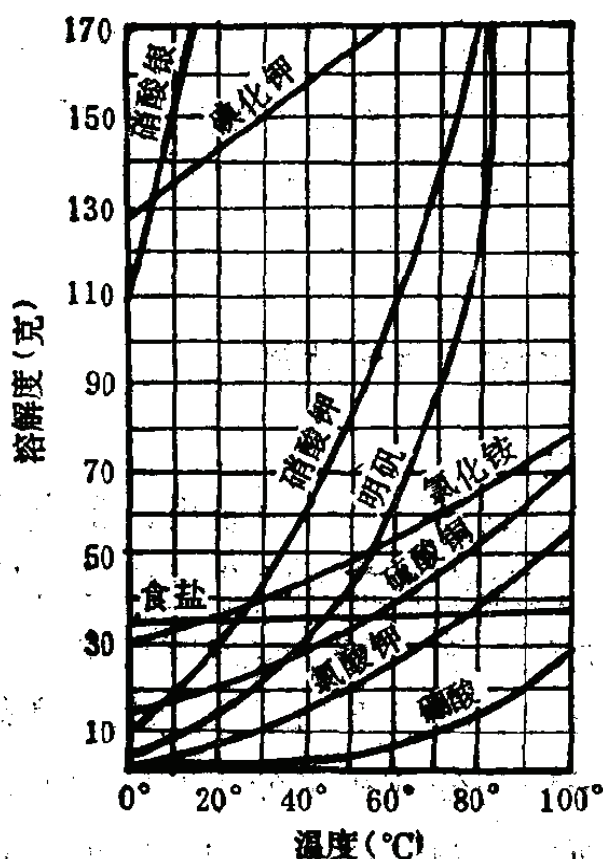


图 5-1 几种固体的溶解度曲线

来，压力对固体和液体的溶解度影响很小，通常被忽略。但压力对气体的溶解度有较大的影响，气体的溶解度随压力增加而增大。溶解度受温度的影响较为明显。物质溶解度随温度变化的情况，常用溶解度曲线来表示。见图(5-1)。

大多数固体的溶解度都随温度升高而增加，也有少数固体的溶解度随温度升高而减少。见表(5-1)。

下面举例说明有关固体在液体中的溶解度的计算方法。

例 5-1 0[℃]时，50克水溶解了1.65克氯酸钾达到饱和，求0[℃]时氯酸钾在水中的溶解度。

解 50克水在0[℃]时溶解了氯酸钾1.65克达到饱和，设100克水在0[℃]时溶解了氯酸钾 x 克达到饱和，那么得比例式：

$$50:100=1.65:x$$

$$x = \frac{100 \times 1.65}{50} = 3.30 \text{〔克〕}$$

答：0〔℃〕时氯酸钾在水中的溶解度是3.3克。

表 5-1 几种物质在不同温度下的溶解度

| 物 质 | 0℃ | 10℃ | 20℃ | 30℃ | 40℃ | 60℃ | 80℃ | 100℃ |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 硝酸钾 KNO_3 | 13.9 | 21.2 | 31.6 | 45.6 | 61.3 | 106.2 | 166.6 | 245 |
| 氯化铵 NH_4Cl | 29.7 | 33.5 | 37.4 | 41.9 | 46.0 | 55.3 | 65.6 | 77.3 |
| 硫酸铜 CuSO_4 | 14.8 | 17.5 | 20.9 | 25.0 | 29.0 | 39.1 | 53.6 | 73.6 |
| 氯化钾 KCl | 28.2 | 31.3 | 34.4 | 37.3 | 40.3 | 45.6 | 51.0 | 56.2 |
| 氯化钠 NaCl | 35.6 | 35.7 | 35.8 | 36.1 | 36.3 | 37.1 | 38.1 | 39.2 |
| 碳酸锂 Li_2CO_3 | 1.54 | 1.43 | 1.33 | 1.25 | 1.17 | 1.01 | | 0.72 |
| 氢氧化钙 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ | 0.185 | 0.176 | 0.165 | 0.153 | 0.141 | 0.116 | 0.094 | 0.077 |

例 5-2 硫酸镁在20〔℃〕时溶解度是35.5克，现在用10克水在20〔℃〕时制硫酸镁的饱和溶液，要放入多少克硫酸镁？

解 20〔℃〕时100克水中溶解硫酸镁 35.5 克就达到饱和，设10克水中应放入硫酸镁 x 克才能达到饱和，那么得比例式：

$$100:10=35.5:x$$

$$x = \frac{10 \times 35.5}{100} = 3.55 \text{〔克〕}$$

答：20〔℃〕时在10克水中放入3.55克硫酸镁就制成饱和溶液。

例 5-3 把20〔℃〕时饱和的硝酸钠溶液蒸干后，得到硝酸 23.4克，求硝酸钠20〔℃〕时在水中的溶解度。

解 （1）求50克饱和的硝酸钠溶液中有多少克水

$$50 - 23.4 = 26.6 \text{〔克〕}$$

（2）求硝酸钠的溶解度

20[℃]时26.6克水中溶解硝酸钠23.4克就达到饱和；设：
20[℃]时100克水中溶解硝酸钠 x 克才达到饱和，那么比例式：

$$26.6:100=23.4:x$$

$$x = \frac{100 \times 23.4}{26.6} = 87.97 \text{ [克]}$$

答：硝酸钠20[℃]时在水中的溶解度是88[克]。

例 5-4 硝酸钾在100[℃]时的溶解度是246克，在20[℃]时是31.7克，问在20[℃]时制成的硝酸钾饱和溶液50克，加热到100[℃]时（假定水没有蒸发掉）必须再加入多少克硝酸，才能保持饱和？

解 （1）求20[℃]时硝酸钾饱和溶液50克中含水的克数

20[℃]时100克水中溶解硝酸钾 31.7 克，得到硝酸钾饱和溶液

$$100 + 31.7 = 131.7 \text{ [克]}$$

20[℃]时硝酸钾饱和溶液 131.7 克中含水 100 克，设：
20[℃]时硝酸钾饱和溶液50克中含水 x 克，那么得比例式：

$$131.7:50=100:x$$

$$x = \frac{50 \times 100}{131.7} = 37.96 \text{ [克]}$$

（2）求20[℃]时硝酸钾饱和溶液50[克]水中含硝酸钾克数

$$50 - 37.96 = 12.04 \text{ [克]}$$

（3）求37.96克水在100[℃]时溶解多少克硝酸钾才达饱和

100[℃]时100克水溶解硝酸钾246克就达到饱和；设：100[℃]时37.96克水溶解硝酸钾 y 克就达饱和，那么得比例式：

$$100:37.96=246:y$$

$$\therefore y = \frac{37.96 \times 246}{100} = 93.39 \text{〔克〕}$$

(4) 求需再加硝酸钾的量

$$93.39 - 12.04 = 81.35 \text{〔克〕}$$

答：需要再加硝酸钾81.35〔克〕。

关于气体或液体（溶质）在液体（溶剂）中的溶解度将在下一节中讨论。

第三节 气液相平衡的计算

一、概述

在石油、化工生产过程中，常常需要将原料、中间产物或粗产品中的组成部分进行分离。例如：将原油分成汽油、煤油、柴油及重油等馏分作为产品或作进一步加工的原料。这些分离得到的产品都有一定的纯度要求。分离的方法可以采用吸收、蒸馏、萃取等操作，而这些单元操作都属于物质传递过程。物质传递过程是在多相系统中进行的，是利用一相中的某物质转移到另一相中去而使某相中的混合物得到分离，以达到净化、提纯的目的。相平衡是决定物质传递过程进行的方向和极限，在生产中，为了使物质传递得快些常常要避免平衡，以使物质具有一定的传递速度。所以研究相平衡是物质传递过程的重要问题之一。下面讨论气液相平衡（包括精馏、吸收单元操作的计算）。

气液相平衡的计算包括：（1）单组分气-液相平衡计算，（2）双组分或多组分气-液相平衡计算。关于单组分气-液相平衡计算在第四章里已有叙述，这里就不再重复了。

二、双组分和多组分气-液相平衡计算

双组分和多组分的混合液和纯液体一样，在一定温度下也产生一定的饱和蒸气压，所生成的蒸气总压是由溶液中各个组分所产生的蒸气分压共同形成的。我们知道，在一定温度下，纯液体有一定的饱和蒸气压。如果在一种液体（溶剂）中加入另外一种液体（溶质），单位体积中溶剂的分子数减少，因而减少了单位时间内由液相飞向气相的溶剂分子数。此外，由于液相分子间存在吸引力，当两种液体形成溶液时，相同分子间的引力和不同分子间引力并不一定相等。如用 F_{AA} 表示A分子之间的引力， F_{BB} 表示B分子之间的引力， F_{AB} 、 F_{BA} 表示A、B分子间的引力，则 $F_{AB}=F_{BA}$ 、 F_{AA} 、 F_{BB} 的值并不相等。如果 $F_{AB}<F_{AA}$ 则对于A分子来说，它受到的引力将比纯态时A分子受到的引力要小一些，从而溶液中的A分子较之纯态时的A分子更容易离开液相而进入气相。反之，当 $F_{AB}>F_{AA}$ 时，溶液中A分子较纯态时A分子受到更大的引力，则溶液中A分子较纯态中A分子难以离开液相。由此可知，溶剂中加入溶质后，溶剂的蒸气压较之纯溶剂的蒸气压有可能低（因为单位体积内溶剂的分子数减少及 $F_{AB}\geq F_{AA}$ ），但也有可能增大（如 $F_{AB}\ll F_{AA}$ ）。因此，溶剂的蒸气压是增大抑减小将取决于加入的溶质性质及量。

1. 拉乌尔定律

在溶液中，如果不管是相同分子间还是不同分子之间的引力值都相等，即 $F_{AB}=F_{BA}=F_{AA}=F_{BB}$ ，则溶剂蒸气压下降将是因为单位体积内分子数减少的缘故。显然，溶液中溶剂的蒸气压值与纯溶剂在相同条件下的饱和蒸气压值成正比，与溶液中溶剂的分子分数成正比。即

$$P_A = P_A^\circ x_A \quad (5-1)$$

式中 P_A ——气液平衡时，溶液上方气相中A组分的蒸气分压；

P_A° ——A组分在纯态时的饱和蒸气压；

x_A ——溶液中A组分的分子分数。

对于溶质，同样具有上述关系，即

$$P_B = P_B^\circ x_B \quad (5-2)$$

此式说明在一定温度下，气液达到平衡时，气相中任一组分的分压值等于该组分在纯态时、在相同温度下的饱和蒸气压值与该组分在溶液中分子分数的乘积。也被称作拉乌尔定律。

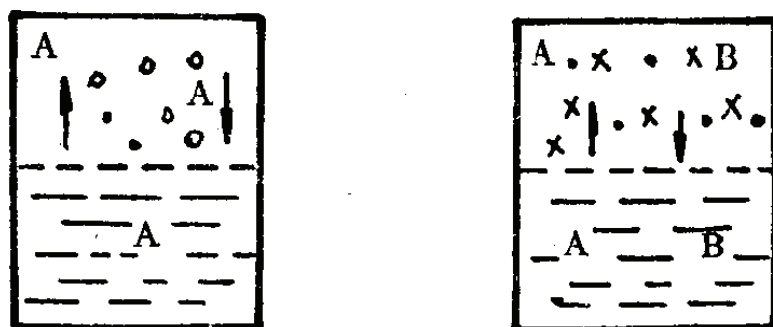


图 5-2 溶液的蒸气压

2. 理想溶液

理想溶液是指各组分混合时，溶液中各组分分子之间引力都相等 ($F_{AB} = F_{BA} = F_{AA} = F_{BB}$)。其外观表现为：由几种纯组分形成溶液时既不放热也不吸热，混合后溶液的总体积为各组分分体积之和。理想溶液是遵循拉乌尔定律的。

若某理想溶液由溶剂A和溶质B所组成。对溶剂而言，由拉乌尔定律可知：

$$P_A = P_A^\circ x_A$$

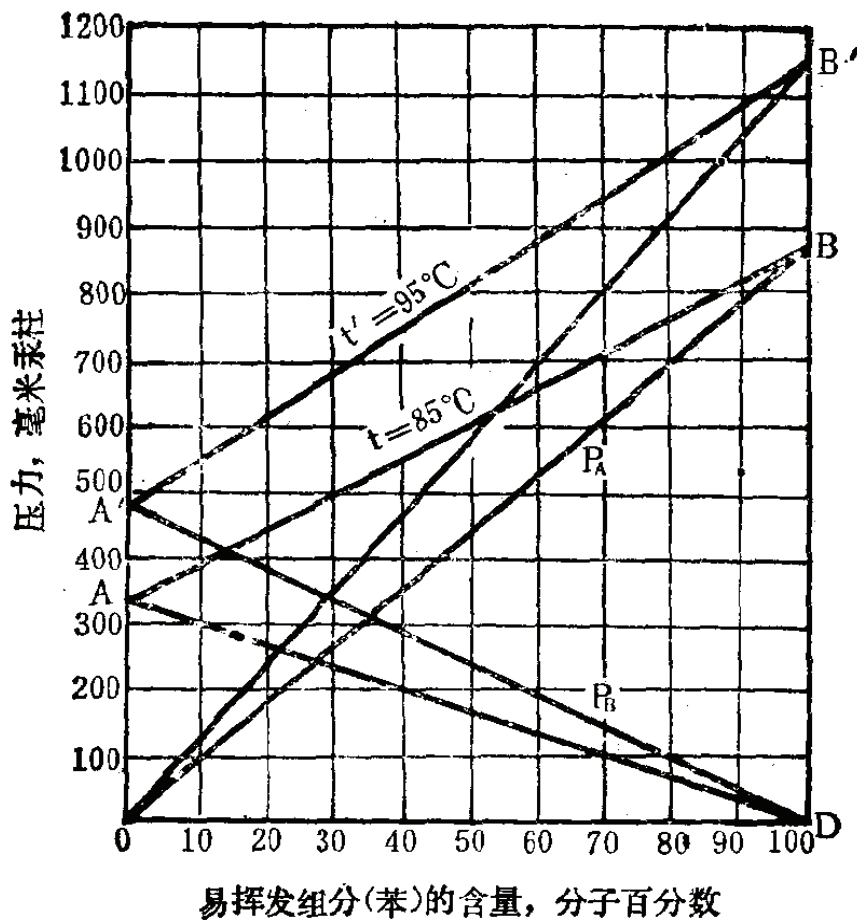


图 5-3 理想溶液（苯-甲苯）的 P - x 图

在一定温度下 P_A° 为定值。 P_A 与 x_A 成线性关系。在以组成 x_A 为横座标，压力为纵座标的坐标图（简称 P - x 图）中， P_A 与 x_A 的关系是一条过坐标原点、斜率为 P_A° 的直线。如图（5-3）。对于溶质它同样遵循拉乌尔定律。

$$P_B = P_B^\circ x_B$$

因溶液仅由 A、B 两组分形成的，显然：

$$x_A + x_B = 1 \quad \text{或} \quad x_B = 1 - x_A$$

则
$$P_B = P_B^\circ (1 - x_A) = P_B^\circ - P_B^\circ x_A$$

在一定温度时， P_B° 亦为常数。 P_B 与 x_A 之间也属线性关系。在

P - x 图中, P_B 与 x_A 的关系是一条斜率为 $(-P_B^\circ)$ 、截距为 P_B° 的直线。如图(5-3)。

如果系统压力不高, 溶液上方的气相可以近似认为是理想气体混合物。此时气相总压应是A、B两组分分压之和。即

$$\begin{aligned} P &= P_A + P_B \\ &= P_A^\circ x_A + P_B^\circ - P_B^\circ x_A \\ &= (P_A^\circ - P_B^\circ) x_A + P_B^\circ \end{aligned}$$

此式说明, 气相总压在一定温度下与A组分的组成也成线性关系。在 P - x 图中, P 与 x_A 的关系是一条斜率为 $(P_A^\circ - P_B^\circ)$ 、截距为 P_B° 的直线。见图(5-3)。

例 5-5 由苯和甲苯组成的混合物, 在100[℃]气-液达平衡状态。此时, 液相中苯的分子分数为0.859, 试求气相中各组分的分压、气相总压及气相中苯的分子分数。已知苯与甲苯在100[℃]下的蒸气压各为1335[毫米汞柱]及557[毫米汞柱]。

解 因为苯与甲苯所组成的溶液是理想溶液, 符合拉乌尔定律, 所以由式(5-1)、(5-2)得苯和甲苯的分压各为:

$$p_{\text{苯}} = 1335 \times 0.839 = 1120 \text{ [毫米汞柱]}$$

$$p_{\text{甲苯}} = 557(1 - 0.839) = 92 \text{ [毫米汞柱]}$$

由方程式(5-3)得气相总压为:

$$P = p_{\text{苯}} + p_{\text{甲苯}} = 1120 + 92 = 1212 \text{ [毫米汞柱]}$$

气相中苯的分子分数为:

$$y_{\text{苯}} = \frac{p_{\text{苯}}}{P} = \frac{1120}{1212} = 0.924$$

$$y_{\text{甲苯}} = 1 - 0.924 = 0.076$$

随温度的变化而改变, 但 P_A°/P_B° 值却大体可以看成不随温度而变化。

由于

$$x_A + x_B = 1$$

$$y_A + y_B = 1$$

可得

$$y_A = \frac{a_{AB}x_A}{1 + (a_{AB} - 1)x_A} \quad (5-3)$$

由该式直接给出 y_A 与 x_A 之间的相互关系，在已知液相组成时很容易求得与之平衡的气相组成，在精馏计算中是一个重要的关系式。

例 5-6 计算20[℃]时，甲醇和乙醇以相同重量混合构成理想溶液的气、液平衡组成。已知20[℃]时甲醇和乙醇的饱和蒸气压分别为88.7和44.5[毫米汞柱]。

解 首先将重量化成分子分数。以100公斤重量为基准，则甲醇和乙醇的重量各为50公斤。

又甲醇和乙醇的分子量分别等于32和46，所以

$$x_{\text{甲醇}} = \frac{\frac{50}{32}}{\frac{50}{32} + \frac{50}{46}} = 0.59$$

$$x_{\text{乙醇}} = 1 - 0.59 = 0.41$$

甲醇和乙醇在气相中的分压为：

$$\begin{aligned} p_{\text{CH}_3\text{OH}} &= p_{\text{CH}_3\text{OH}}^\circ \cdot x_{\text{CH}_3\text{OH}} = 88.7 \times 0.59 \\ &= 52.3 \text{ [毫米汞柱]} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} &= p_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}^\circ \cdot x_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 44.5 \times 0.41 \\ &= 18.2 \text{ [毫米汞柱]} \end{aligned}$$

$$y_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{p_{\text{CH}_3\text{OH}}}{P} = \frac{52.3}{52.3 + 18.2} = 0.74$$

$$y_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 1 - 0.74 = 0.26$$

答：甲醇和乙醇的气液相平衡组成为：

液相: $x_{\text{甲苯}}=0.59$, $x_{\text{乙醇}}=0.41$

气相: $y_{\text{甲苯}}=0.74$, $y_{\text{乙醇}}=0.26$

从上例中可看出, 平衡时, 气相中苯的含量比原溶液中苯的含量增加了。这时如果设法使气液两相分开, 就可使混合液得到初步分离。这是蒸馏操作的基础。

同样, 如果某一溶液符合理想溶液的性质, 蒸汽符合理想气体混合物的性质, 则可应用拉乌尔定律和道尔顿分压定律来计算气相和液相在平衡时的组成。结合两定律, 可得计算气液两相平衡组成的公式如下:

$$p_A^\circ x_A = P y_A$$

$$y_A = \frac{p_A^\circ}{P} x_A \quad (5-4)$$

$$p_B^\circ x_B = P y_B$$

$$y_B = \frac{p_B^\circ}{P} x_B \quad (5-5)$$

又根据式 (5-4)

$$P = p_A^\circ x_A + p_B^\circ (1 - x_A)$$

$$\therefore x_A = \frac{P - p_B^\circ}{p_A^\circ - p_B^\circ} \quad (5-6)$$

由式 (5-4)、(5-5) 和 (5-6) 可计算出理想溶液的气液相平衡组成。

气液相之间的平衡关系也可以采用下述方法计算。对于两组分溶液, 存在如下关联式。

$$y_A = \frac{P_A^\circ}{P} x_A$$

$$y_B = \frac{P_B^\circ}{P} x_B$$

两式相除

$$\frac{y_A}{y_B} = \frac{P_A^\circ}{P_B^\circ} \frac{x_A}{x_B}$$

令 $\alpha_{AB} = P_A^\circ / P_B^\circ$ 称为A组分对B组分的相对挥发度。

另一种算法是：首先计算出甲醇与乙醇在液相中的分子分数。

$$x_{\text{甲醇}} = \frac{50/32}{50/32 + 50/46} = 0.59$$

$$x_{\text{乙醇}} = 1 - x_{\text{甲醇}} = 1 - 0.59 = 0.41$$

根据甲醇与乙醇的饱和蒸气压计算相对挥发度。

$$\alpha = \frac{P_{\text{甲醇}}^\circ}{P_{\text{乙醇}}^\circ} = \frac{88.7}{44.5} = 1.993$$

利用式 (5-3) 计算甲醇在气相中的组成

$$\begin{aligned} y_{\text{甲醇}} &= \frac{\alpha x_{\text{甲醇}}}{1 + (\alpha - 1)x_{\text{甲醇}}} \\ &= \frac{1.993 \times 0.59}{1 + (1.993 - 1)0.59} \\ &= 0.74 \end{aligned}$$

$$y_{\text{乙醇}} = 1 - y_{\text{甲醇}} = 1 - 0.74 = 0.26$$

例 5-7 苯和甲苯构成理想溶液，根据下列数据，计算在不同沸点时的气液平衡组成。已知苯和甲苯在不同温度时的饱和蒸气压如附表1。

解 在沸点时，溶液的蒸气总压等于1大气压（外压）。因此纯态苯的沸点为80.2[℃]，纯态甲苯的沸点为110.4[℃]。若计算在84[℃]时苯和甲苯溶液的气液平衡组成，计算举例如下：

由式 (5-6) 得：

$$x_{\text{苯}} = \frac{760 - 333}{852 - 333} = 0.823$$

$$x_{\text{甲苯}} = 1 - 0.823 = 0.177$$

例 5-10 附表 1

| 温 度 $^{\circ}\text{C}$ | $p^{\circ}_{\text{苯}}$ (毫米汞柱) | $p^{\circ}_{\text{甲苯}}$ (毫米汞柱) |
|------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| 80.2 | 760 | 300 |
| 84.0 | 852 | 333 |
| 88.0 | 957 | 379.5 |
| 92.0 | 1078 | 432 |
| 96.0 | 1204 | 492.5 |
| 100.0 | 1344 | 559 |
| 104.0 | 1495 | 625 |
| 110.4 | 1748 | 760 |

由式 (5-4) 得: $y_{\text{苯}} = \frac{852}{760} \times 0.823 = 0.925$

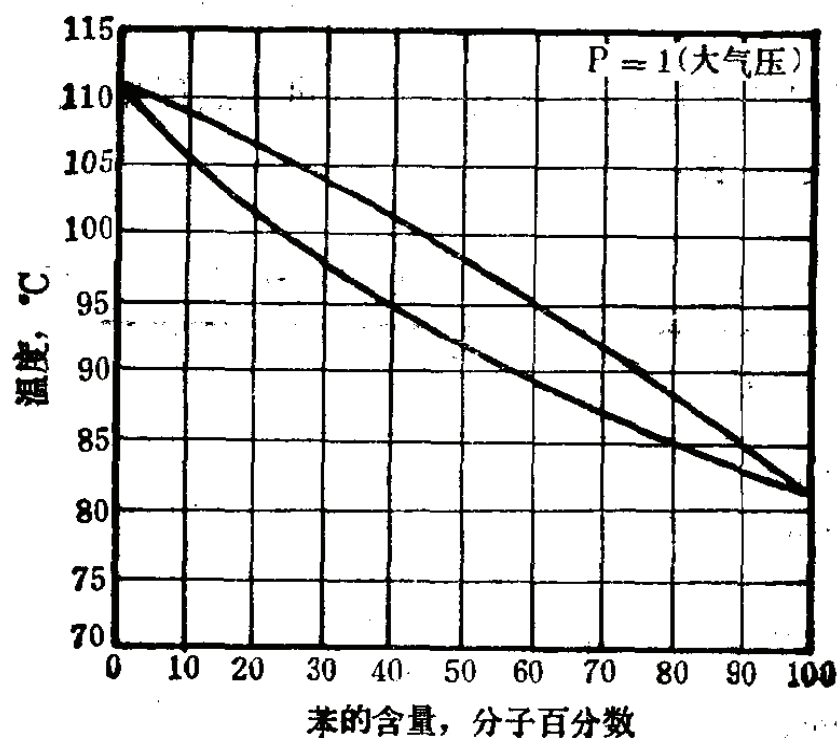
应用同样方法, 计算出各个不同沸点时的气液平衡组成数值, 表示于下表。

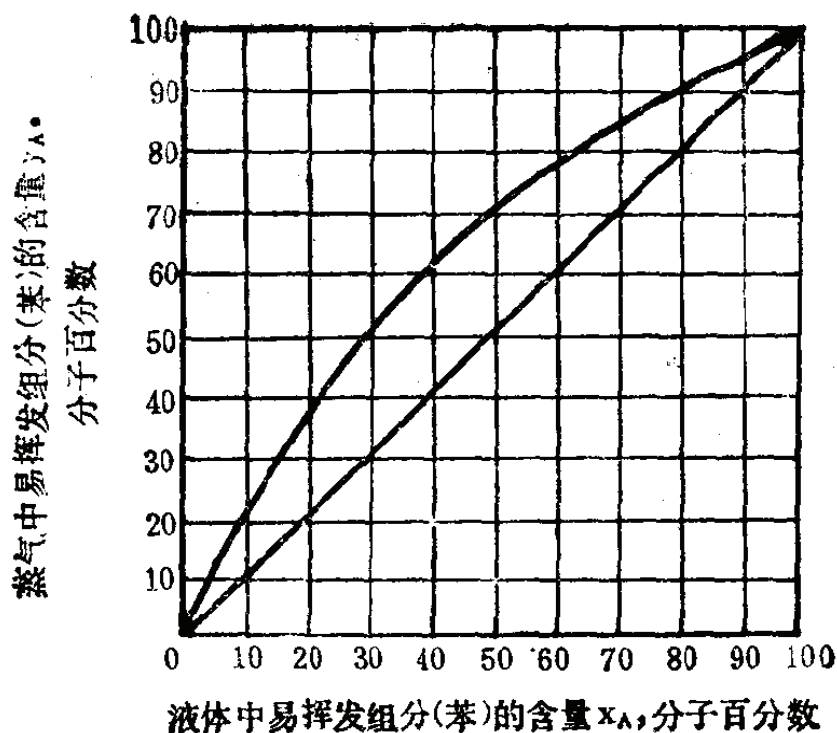
例 5-10 附表 2

| 沸 点 $^{\circ}\text{C}$ | $x_{\text{苯}}$ | $y_{\text{苯}}$ |
|------------------------|----------------|----------------|
| 80.4 | 1.0 | 1.0 |
| 84.0 | 0.823 | 0.925 |
| 88.0 | 0.659 | 0.830 |
| 92.0 | 0.508 | 0.720 |
| 96.0 | 0.376 | 0.596 |
| 100.0 | 0.256 | 0.453 |
| 104.0 | 0.155 | 0.304 |
| 110.4 | 0.0 | 0.0 |

从上例计算结果可得出如下结论：在纯态时蒸气压较大的某一组分（苯），在气相中的组成大于在液相中的组成。同时，还可以看到，溶液的组成不同时，沸点也就不同。这是因为溶液的组成不同，它的蒸气总压也就不同，只有当蒸气总压等于外压时，溶液才能沸腾。所以在一定外压下，溶液为某一组成时有较高的蒸气压，则沸点就较低。在苯-甲苯的溶液中，如果含有挥发性较大的苯的量愈多，则溶液的沸点就愈低，因为具有这样组成的溶液蒸气压较高。

利用附表可以绘制苯和甲苯溶液在一定外压下的沸点组成图（ $t-x$ 、 y 图）和气液相平衡组成图（ $x-y$ 图），如图（5-4a）和图（5-4b）。





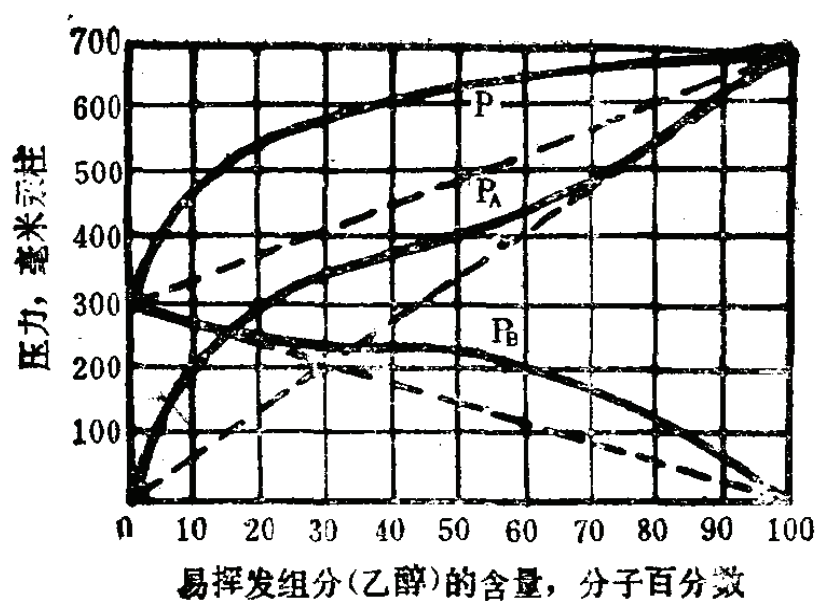
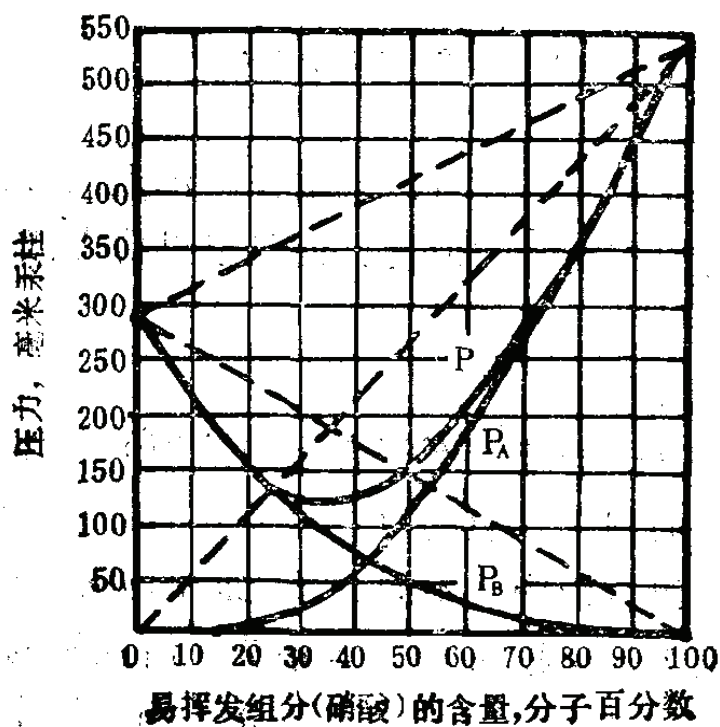
b

图 5-4 乙醇-水溶液的 $P-x$ 图

应用沸点组成图，不仅可以求取任一沸点的气液相平衡组成，或者求取两相平衡时的温度，而且借助沸点组成图可以了解蒸馏原理。

3. 非理想溶液

在生产中，有一些溶液不符合理想溶液的条件，因而与拉乌尔定律有一定的偏差。有的有正偏差，有的有负偏差，分别讨论如下：如果混合液中，不同分子之间的吸引力 F_{AB} 小于同类分子间的吸引力 F_{AA} 或 F_{BB} 时，则诸分子所受到的吸引力要比在纯组分中所受到的吸引力小，因而分子容易气化。因此，溶液中各组分的蒸气分压要比按拉乌尔定律计算出来的大一些，称为具有正偏差的溶液。如水-乙醇溶液就属于这种溶液，这

图 5-6 水-乙醇溶液 $P-x$ 图图 5-6 水-硝酸溶液 $P-x$ 图

类溶液的 $P-x$ 图，如图（5-5）所示。如果混合液中相异分子间的吸引力 F_{AB} 大于同类分子间的吸引力 F_{AA} 或 F_{BB} 时，则诸分子所受到的吸引力要比在纯组分中所受的吸引力大，因而分子较难气化，溶液中各组分的蒸气分压要比按拉乌尔定律计算出来的小一些，这种溶液称为具有负偏差的溶液。如水-硝酸溶液就属于这类溶液。这类溶液的 $P-x$ 图，如图（5-6）所示。

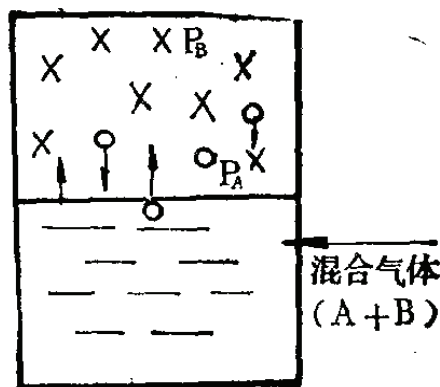


图 5-7 气液相平衡示意图

非理想溶液蒸气压与组成之间关系一般需用实验进行测定，也可以利用一些经验关联式进行估算，但这些关联式一般都比较复杂，本处不作介绍，需要时可查有关书藉。

三、气体在液体中的平衡溶解过程

在一定温度和压力下，气体溶解于液体中的过程，如图 5-7 所示。当混合气体（A + B）通入盛有一定量液体溶剂的容器中时，其中溶质气体 A（A 为易溶气体、B 为难溶气体），开始能很快地溶解到液相中，于是溶质气体 A 在液相中的浓度逐渐增加，随着溶解过程的不断进行，溶解到液相中的溶质气体又会挣脱液相分子的束缚而跑到气相中去，这一现象称为解吸。所以开始是溶解速度大于解吸速度，逐渐地随着液相中溶质气体 A 浓度增大，解吸速度也增大起来，当溶解速度等于解吸速度时，宏观上溶质气体不再溶解到液相中，达到了动态平衡，称为相平衡。此时溶液的浓度为平衡浓度，也即吸收质在

液体中的最大溶解度，也叫平衡溶解度。此时溶液上方溶质气体的分压称为平衡分压。对应于一个平衡状态只有一个平衡分压。图5-8、图5-9和图5-10表示三种气体，它们是溶解度极高的氨、溶解度适中的二氧化硫以及溶解度极低的氧气在溶液中的浓度与分压的关系。

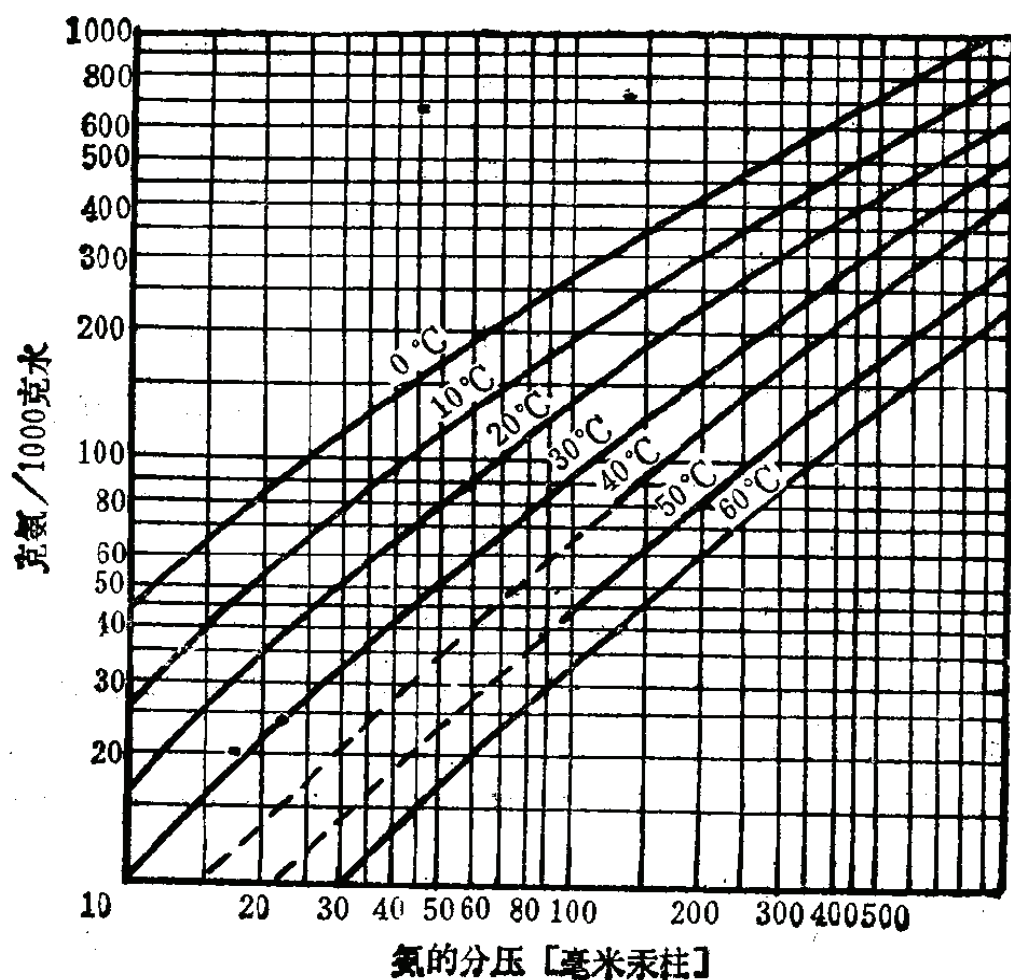


图 5-8 氨在水中的溶解度

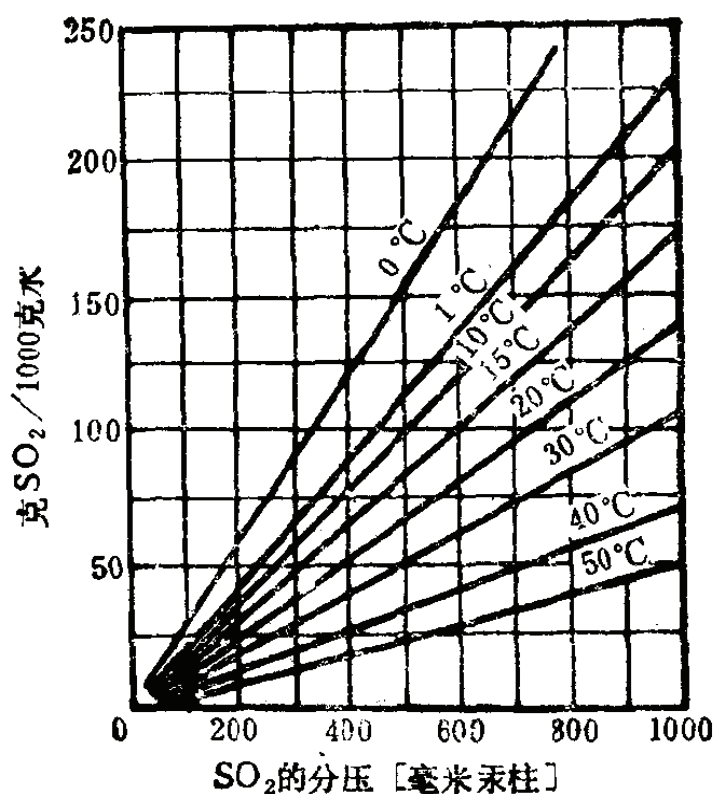


图 5-9 二氧化硫在水中的溶解度

由上图可见：（1）在温度为 30[°C] 时，要想得到浓度为 1000 克水中含 50 克的氨溶液，对氨来说，只要气相中氨的分压为 50 毫米汞柱即可；而对二氧化硫则需要其分压约为 460 毫米汞柱；对氧气所需的分压大大超出了图示的范围。由此说明：在一定浓度的溶液中，溶质气体的平衡分压愈小，则其溶解度愈大。反之，溶质气体的平衡分压愈大，则其溶解度愈小。也说明氨的溶解度很大，二氧化硫的溶解度较小，氧的溶解度最小。所以气体在液体中的溶解度大小是与溶质和溶剂的性质有关的。（2）气体在液体中的溶解度随温度的升高而减小。也

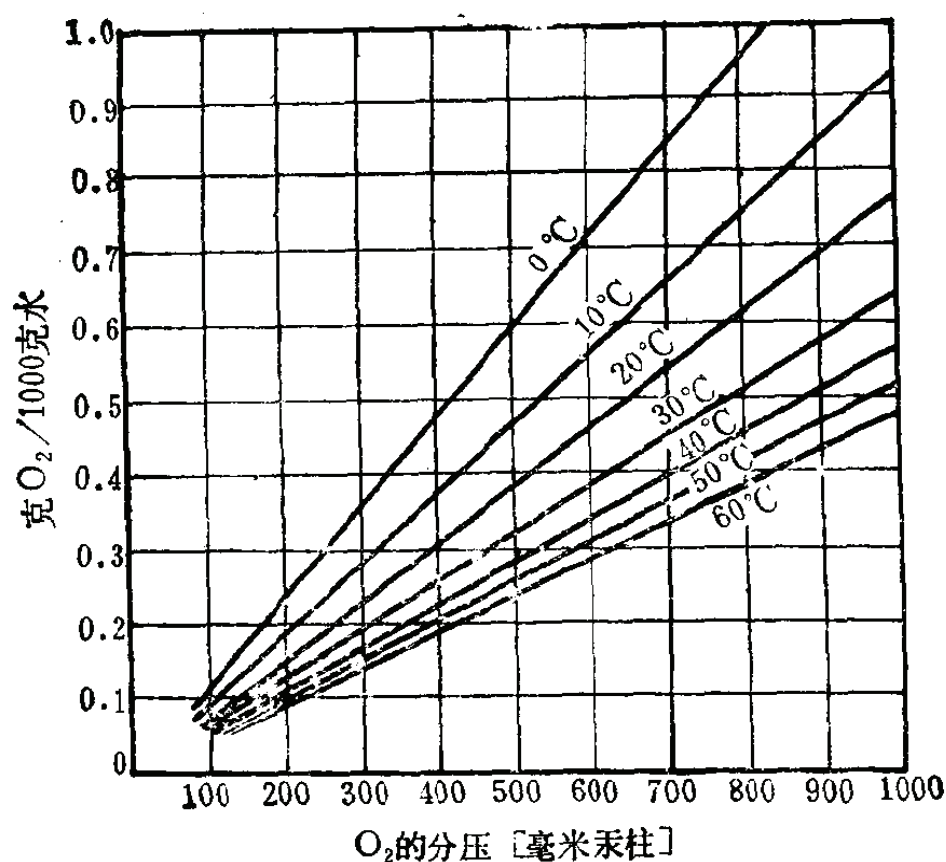


图 5-10 氧在水中的溶解度

可由下表 (5-2) 的数据来说明。用日常生活所见也能说明上述论点, 例如: 盛于盆中的冷水, 较长时间放在室内, 由于温度升高, 溶于水中的气体解吸出来, 于是盆壁上可以看到无数的小汽泡, 说明温度升高, 气体的溶解度降低。压强对吸收过程的影响, 在低压下 (压强不超过 5 大气压时), 气体在液体中的溶解和总压强无关, 只决定于溶质气体的分压, 但一定组成的气体, 总压增大时其分压值也随之增加, 从而使溶解度增大。

在高压下, 气体在液体中的溶解度随压强的增加而增加。

表 5-2 不同温度下氧气在水中的溶解度

| 温 度 °C | 溶解度(100克水中含氧气的克数) |
|--------|-------------------|
| 0 | 0.00694 |
| 20 | 0.00443 |
| 40 | 0.00311 |
| 60 | 0.00221 |
| 80 | 0.00135 |

所以加压、冷却可使气体在液体中的溶解度增加；反之，减压、加热则使气体溶解度降低。

四、亨利定律

由上述可知，溶质气体被吸收剂吸收过程中，其分压和溶液浓度之间有一定的函数关系。

在一定温度下，对于多数气体的稀溶液，在气体总压不高（低于 5 大气压）的情况下，当气液相间达到平衡时，气体组分在液体中的浓度与其在气相中的平衡分压成正比此即是亨利定律。其数学表达式为：

$$C = H p^* \quad (5-7)$$

式中 C ——溶质气体在溶液中的浓度， $\left[\frac{\text{公斤分子}}{\text{米}^3} \right]$ ；

p^* ——平衡时溶质气体在溶液面上的分压，〔毫米汞柱〕或〔大气压〕；

H ——溶解度系数，其值随温度的升高而减小，

$$\left[\frac{\text{公斤分子}}{\text{米}^3 \cdot \text{大气压}} \right] \text{ 或 } \left[\frac{\text{公斤分子}}{\text{米}^3 \cdot \text{毫米汞柱}} \right]。$$

亨利定律又可表示为如下形式：

$$p^* = E x \quad (5-8)$$

表 5-3 一些气体在不同温度时的亨利系数值

| 气体 | 0 | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 | 50 | 60 | 70 | 80 | 90 | 100 |
|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|------|------|------|------|-------|
| $E \times 10^{-4}$ [大气压] | | | | | | | | | | | | | | | | |
| H ₂ | 5.79 | 6.08 | 6.36 | 6.61 | 6.83 | 7.07 | 7.29 | 7.42 | 7.51 | 7.60 | 7.65 | 7.65 | 7.61 | 7.55 | 7.51 | 7.45 |
| N ₂ | 5.29 | 5.97 | 6.68 | 7.38 | 8.04 | 8.65 | 9.24 | 9.85 | 10.4 | 10.9 | 11.3 | 12.0 | 12.5 | 12.6 | 12.6 | 12.6 |
| 空气 | 4.32 | 4.88 | 5.49 | 6.09 | 6.64 | 7.20 | 7.71 | 8.23 | 8.70 | 9.11 | 9.46 | 10.1 | 10.5 | 10.7 | 10.8 | 10.7 |
| CO | 3.52 | 3.96 | 4.42 | 4.89 | 5.36 | 5.80 | 6.20 | 6.59 | 6.96 | 7.29 | 7.61 | 8.21 | 8.45 | 8.45 | 8.46 | 8.46 |
| O ₂ | 2.55 | 2.91 | 3.27 | 3.64 | 4.01 | 4.38 | 4.75 | 5.07 | 5.35 | 5.63 | 5.88 | 6.29 | 6.63 | 6.87 | 6.99 | 7.01 |
| CH ₄ | 2.24 | 2.59 | 2.97 | 3.37 | 3.76 | 4.13 | 4.49 | 4.86 | 5.20 | 5.51 | 5.77 | 6.26 | 6.66 | 6.82 | 6.92 | 7.01 |
| NO | 1.69 | 1.93 | 1.93 | 2.42 | 2.64 | 2.87 | 3.10 | 3.31 | 3.52 | 3.72 | 3.90 | 4.18 | 4.28 | 4.48 | 4.52 | 4.54 |
| C ₂ H ₆ | 1.26 | 1.89 | 1.55 | 2.86 | 2.63 | 3.02 | 3.42 | 3.83 | 4.23 | 4.63 | 5.00 | 5.65 | 6.23 | 6.61 | 6.87 | 6.92 |
| $E \times 10^{-3}$ [大气压] | | | | | | | | | | | | | | | | |
| C ₂ H ₄ | 5.52 | 6.53 | 7.68 | 8.95 | 10.2 | 11.4 | 12.7 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| N ₂ O | — | 1.17 | 1.41 | 1.66 | 1.98 | 2.25 | 2.59 | 3.02 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| CO ₂ | 0.728 | 0.876 | 1.04 | 1.22 | 1.42 | 1.64 | 1.86 | 2.09 | 2.33 | 2.57 | 2.83 | 3.41 | — | — | — | — |
| C ₂ H ₂ | 0.72 | 0.84 | 0.96 | 1.08 | 1.21 | 1.33 | 1.46 | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| H ₂ S | 0.268 | 0.315 | 0.367 | 0.413 | 0.483 | 0.545 | 0.609 | 0.676 | 0.745 | 0.814 | 0.884 | 1.03 | 1.19 | 1.35 | 1.44 | 1.048 |
| Cl ₂ | 0.268 | 0.33 | 0.394 | 0.455 | 0.53 | 0.596 | 0.66 | 0.73 | 0.79 | 0.85 | 0.89 | 0.96 | 0.98 | 0.96 | 0.95 | — |
| $E \times 10^{-2}$ [大气压] | | | | | | | | | | | | | | | | |
| Br ₂ | 0.213 | 0.275 | 0.366 | 0.466 | 0.593 | 0.737 | 0.905 | 1.09 | 1.33 | 1.58 | 1.91 | 2.51 | 3.21 | 4.04 | — | — |
| SO ₂ | 0.165 | 0.20 | 0.242 | 0.29 | 0.35 | 0.408 | 0.479 | 0.56 | 0.652 | 0.753 | 0.86 | 1.10 | 1.37 | 1.68 | 1.98 | — |

式中 E ——亨利系数, [毫米汞柱]或[大气压],

x ——液相中溶质气体的浓度, [分子分数]。

一些工业上常见的气体溶解于水中的亨利系数 E 值列于表 (5-3) 中。

亨利定律的表达式通过运算, 可以得到如下几种不同形式的关系式。

1. 气液相用分子分数表示的平衡关系

将道尔顿分压定律 $P_A^* = P y_A^*$ 代入式 (5-8)

$$P y_A^* = E x_A$$

则 $y_A^* = (E/P) x_A$

令 $m = E/P$ 称相平衡常数

$$y_A^* = m x_A \quad (5-9)$$

2. 气液相用比分子分数表示的平衡关系

由
$$y_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} = \frac{n_A/n_B}{n_A/n_B + 1} = \frac{Y_A}{Y_A + 1}$$

同理
$$x_A = \frac{X_A}{X_A + 1}$$

代入式 (5-9)

$$\frac{Y_A}{Y_A + 1} = m \frac{X_A}{X_A + 1}$$

则
$$Y_A = \frac{m X_A}{1 + (1 - m) X_A}$$

当 X_A 很小时, 可近似看成

$$Y_A = m X_A$$

例 5-8 含有氢的混合气体在温度为 20°C , 总压为 760 毫米汞柱下, 与水接触, 部分氢气溶解于水中, 最后达到平衡时, 氢气的分压为 200 毫米汞柱, 试求氢气在水中的溶解度。

以100公斤水中溶解的氢的公斤数计。

解 根据亨利定律, 氢气在溶液中的浓度〔分子分数〕为:

$$x = \frac{p^*}{E}$$

式中 $p^* = \frac{200}{760} = 0.263$ 〔大气压〕;

E ——亨利系数, 由表5-3查得 $E = 6.83 \times 10^4$ 〔大气压〕。

所以 $x = \frac{0.263}{6.83 \times 10^4} = 3.85 \times 10^{-6} \left[\frac{\text{公斤分子氢}}{\text{公斤分子溶液}} \right]$

在100公斤水内平衡溶解量为:

$$G = \frac{x}{1-x} \cdot \frac{M_{H_2}}{M_{H_2O}} \times 100 = \frac{3.85 \times 10^{-6}}{1 - 3.85 \times 10^{-6}} \times \frac{2}{18} \times 100$$

$$= 4.28 \times 10^{-5} \text{〔公斤〕}$$

例 5-9 在填料吸收塔中, 用水吸收气体中的氨, 氨在气体中的含量为3% (分子分数), 操作在2〔大气压〕下进行, 已知氨在水中的平衡关系为:

$$p^* = 2000x$$

求所得氨的最大浓度。

解 将气体中的含氨量折算成氨的分压:

$$p^* = 760 \times 2 \times 0.03 = 45.6 \text{〔毫米汞柱〕}$$

与其相应的平衡浓度为:

$$x = \frac{p^*}{2000} = \frac{45.6}{2000} = 0.0228$$

氨的最大浓度为:

$$\frac{0.0228 \times 17}{0.0228 \times 17 + (1 - 0.0228) \times 18} \times 100\%$$

$$= 2.16\% \text{ (重量百分数)}$$

上式中17为氨的分子量，18为水的分子量。

例 5-10 浓度为0.001(分子分数)的 CO_2 水溶液与分压为0.8[大气压]的 CO_2 气体接触，系统温度为20[℃]，问 CO_2 气体能否再继续溶入该溶液中？

解 由表 5-3 查得 20[℃] 时 CO_2 在水中的亨利系数 $E = 1420$ [大气压]。

由亨利定律求出与液体平衡的气相分压

$$p_{\text{CO}_2} = 1420 \times 0.001 = 1.42 \text{ [大气压]}$$

可见平衡时的 CO_2 分压大于气相中的 CO_2 分压，所以 CO_2 不能再继续溶入该溶液中，而是向相反方向即解吸方向进行。

例 5-11 在上题中，若想使气相中的 CO_2 继续溶解入溶液中，问可采取哪些措施？

解 (1) 降低溶液温度。因为当溶液温度下降时，亨利系数 E 值下降，平衡分压下降，可使平衡分压低于气相分压，所以 CO_2 就会继续溶解。

根据题目所提供的数值，气液相之间恰好达到平衡，则 CO_2 的亨利系数值应是：

$$E = \frac{p_{\text{CO}_2}^*}{x_{\text{CO}_2}} = \frac{0.8}{0.001} = 800 \text{ [大气压]}$$

此时系统温度由表(5-2)经内插法求得：

$$\frac{876 - 728}{5} (t - 0) + 728 = 800$$

$$t = 2.43^\circ\text{C}$$

只要溶液温度低于 2.43°C ， CO_2 的平衡分压将小于气相分压，气体中 CO_2 能继续溶入液体中。

(2) 降低吸收剂中含 CO_2 的浓度

设 x 为该吸收剂能使 CO_2 被吸收时的最高浓度，由亨利定

律 $p^* = Ex$

$$x = \frac{p^*}{E} = \frac{0.8}{1420} = 0.00056 \text{ [分子分数]}$$

可见将吸收剂中含 CO_2 的浓度降至小于 0.00056 (分子分数), 则 CO_2 可被吸收。

(3) 加压, 以提高气相中 CO_2 的分压, 使其大于该温度下的平衡分压, CO_2 即可被吸收。本题可将总压加大到使气体中 CO_2 分压大于 1.42 [大气压], 即可被吸收。

由上例可知: 加压、冷却和降低吸收剂中溶质气体的浓度, 可有利于吸收过程的进行。所以生产上往往采用上述办法来改进吸收操作。

例 5-12 已知有一氨水溶液的浓度为 100 克水中含氨 1 克, 在 25°C 时, 其溶液上方氨蒸气的分压为 7.4 [毫米汞柱], 系统总压强为 1 [大气压], 在此浓度范围内溶液服从亨利定律。试求本节亨利定律公式 (5-7) 和 (5-10) 中的 H 与 m 。

解 (1) 因为已知 100 克水中含氨 1 克, 所以 1 米³ 溶液中含氨的浓度为:

$$C = \frac{\frac{1}{17}}{\frac{101}{1000}} = 0.582 \left[\frac{\text{公斤分子氨}}{\text{米}^3 \text{溶液}} \right]$$

式中 17 为氨的分子量, 1000 近似等于氨水溶液的重度。

又
$$p^* = \frac{7.4}{760} = 0.974 \times 10^{-2} \text{ [大气压]}$$

所以
$$H = \frac{C}{p^*} = \frac{0.582}{0.974 \times 10^{-2}} = 59.8 \left[\frac{\text{公斤分子}}{\text{米}^3 \cdot \text{大气压}} \right]$$

解 (2) 根据道尔顿分压定律

$$y = \frac{p}{P} = \frac{7.4}{760} = 0.00974 (\text{分子分数})$$

液相中氨的分子分数为

$$x = \frac{1/17}{100/18 + 1/17} = 0.0105$$

所以

$$m = \frac{y}{x} = \frac{0.00974}{0.0105} = 0.928$$

答: H 为 59.8 [公斤分子/米³ × 大气压]

m 为 0.928。

第六章 物料衡算及化学平衡计算

第一节 概 述

物料衡算是对于生产过程中各种物料量的平衡关系的计算，也称物料平衡计算。通过物料衡算可以确定产品和副产品的生成量、原材料的消耗量和产品损失量等。只有当物料量知

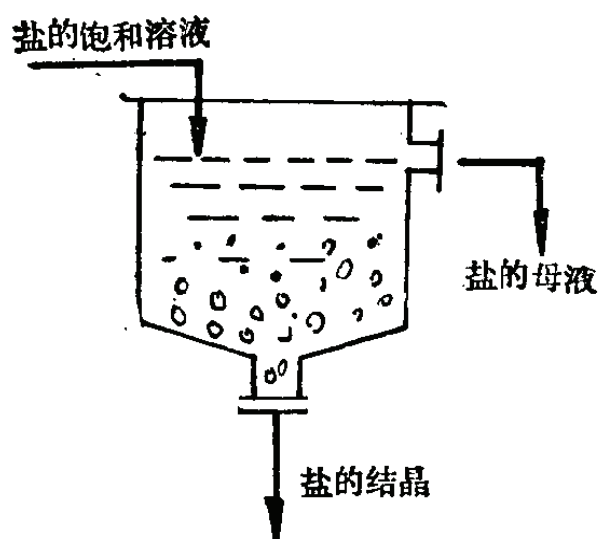


图 6-1 结晶器示意图

道后，才能对生产装置进行设计及估算整个生产过程的损耗等。假若要设计一个新的工厂和对一个现有生产过程进行操作上的分析，总是要先知道物料平衡关系。因此物料衡算是化工计算中其他各类计算（热量衡算、相平衡计算、设备计算等）的基

础。同时也是工程技术人员用来核算现场生产条件从而选择最优生产条件的重要手段。

常见的化工生产操作中，一般有两种方式进行操作：一种是间歇操作。如某种盐的结晶操作，需首先向结晶器中加入盐的饱和溶液，等一段时间结晶析出一定量后，取出结晶，如图（6-1）所示。这种操作的特点是操作过程的状态随时间而变

化。另一种是连续稳定操作。如某种物料连续通过一个列管换热器的管内，而管外连续通入一种加热介质，物料与加热介质连续不断地由换热器中取出。如图（6-2）所示。尽管物料在换热器中被不断加热，其所处的状态也随之改变，但对过程的某一具体部位而言，其所处的状态是不随时间变化的。例如，物料在进口处的温度是不随时间变化的，始终是一个定值。在出口处的温度也不随时间而变化。在换热器内某一位置，譬如在离进口 m [米]处，尽管物料在换热器内不断被加热从而使温度升高，但物料流经该处时的温度将是固定不变的。这种操作过程称为连续稳定过程。多数现代化的大型工厂，在正常生产时，一般都是在连续稳定状态下操作。

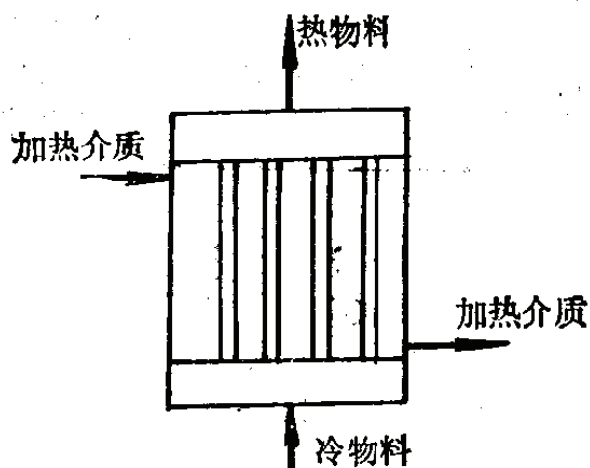


图 6-2 列管换热器示意图

物料平衡计算在针对上述不同方式的生产操作时，计算方法少有差异，但计算所依据的基本规律是一致的。

物料衡算是基于质量守恒和化学计量关系。对于一个带有化学反应的生产过程来说，物料衡算方程式是根据主要反应和副反应方程在质量守恒定律的基础上写出。

质量守恒定律对于化工生产来说，我们可以认为就是进入化工生产系统的物质总量必须等于离开化工生产系统的总量。

这样，物料衡算式可以表达如下：

输入系统的物料 = 输出系统的物料 + 系统内积累的物质

(6-1)

当系统处于连续稳定状态时，系统内没有物料的积累，上式变为：

$$\text{输入系统的物料} = \text{输出系统的物料} \quad (6-2)$$

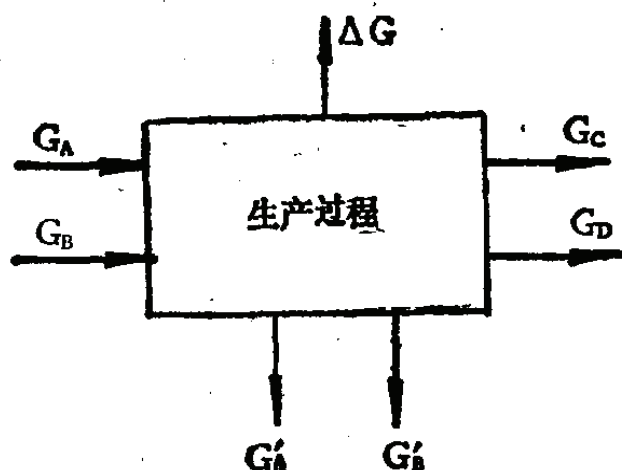


图 6-3 物料平衡示意图

由于大多数生产过程均可看作是稳定状态过程（在必要时也可以假设），这就大大简化了计算。从（6-2）方程式来看，等式左边是输入，右边是输出。就是说，无论你对工厂的哪一部分（全厂、车间或某一设备）进行物料

衡算时，只要把它看成是一个系统，将进入的所有物料量的总和等于离开的所有物料量的总和即可。如图（6-3）。

图中 G_A 、 G_B ——输入物料A、B的量〔公斤〕；

G_C 、 G_D ——得到产品C、D的量〔公斤〕；

G'_A 、 G'_B ——未反应物料A、B残留量〔公斤〕；

ΔG ——可能的生产损耗。

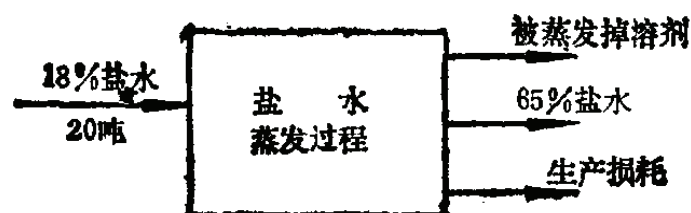
对于上图所示生产过程，其物料衡算式可表示如下：

$$G_A + G_B = G'_A + G'_B + G_C + G_D + \Delta G \quad (6-3)$$

例 6-1 某厂有浓度为18%（重量）的盐水20〔吨〕，经过蒸发后盐水浓缩到浓度为65%，在浓缩过程中估计生产损耗为原料的0.5%，试作出浓缩过程的物料衡算。

解 （1）将盐水蒸发过程作为一个系统，并绘出物料平衡示意图。

（2）计算基准（关于计算基准，下一节将专门介绍）；



例 6-1 附图

取20〔吨〕，18%的盐水输入物料为基准。

(3) 计算：

浓缩前的盐水：20000〔公斤〕

其中溶质： $20000 \times 18\% = 3600$ 〔公斤〕

溶剂： $20000 - 3600 = 16400$ 〔公斤〕

过程中损耗盐水： $20000 \times 0.5\% = 100$ 〔公斤〕

实际进行浓缩的盐水： $20000 - 100 = 19900$ 〔公斤〕

其中溶质： $19900 \times 18\% = 3582$ 〔公斤〕

溶剂： $19900 - 3582 = 16318$ 〔公斤〕

输出物料：

浓缩到65%的盐水量： $3582 / 0.65 = 5510.77$ 〔公斤〕

被蒸发掉溶剂的量： $19900 - 5510.77 = 14389.23$ 〔公斤〕

(4) 列出盐水蒸发过程系统物料平衡表

物料平衡表

| 输 入 | | 输 出 | |
|--------|--------|---------|----------|
| 名 称 | 数量(公斤) | 名 称 | 数量(公斤) |
| 18%的盐水 | 20000 | 65%的盐水 | 5510.77 |
| | | 被蒸发掉的溶剂 | 14389.23 |
| | | 过程损耗 | 100 |
| 总 计 | 20000 | 总 计 | 20000 |

从上例中，我们可以看出，在进行物料衡算时，必须注意以下几点：

(1) 选择好系统 将一切进入系统的物料量作为输入(以指向系统的箭头表示)，将一切离开系统的物料量作为输出(以从系统中引出的箭头表示)。

(2) 规定出一个计算基准 这是为了在计算过程中思路清楚而往往人为地选择一个“基准”。

在间歇操作中，一般以一次投料量或一次产量为计算基准。在连续操作中，计算基准的规定比较灵活，一般依具体计算对象的情况而定。如：以单位时间(每小时、每天等)为基准；以1〔公斤〕、100〔公斤〕的输入物料或输出产品为基准(多对于液体或固体)；以100〔标准立方米〕、1〔公斤分子〕等输入物料为基准(多对于气体)。在规定基准时也可选择进入系统的主要原料或离开系统的主要产品的量作为基准。当有化学反应时可以用1〔公斤分子〕作为基准。对于较复杂的物料衡算也可选用一个以上的计算基准，这时必须考虑计算段落的衔接和转换。

(3) 计算过程中，注意单位必须要一致。对于有关气体的计算，当气体接近理想气体状况时，可以用体积(如立方米)来表示，因为气体的体积百分数与分子百分数相等，这个关系给物料衡算带来许多方便。

第二节 物料衡算的基本步骤

在化工计算中，无论对大的系统还是小的系统进行计算时必须按一定的步骤进行，并且要养成这样做的习惯。这是因为，这样可以将一个复杂的问题在计算前就显得比较清晰明了，使计算过程不易出错。另一方面，也可给校核者发现计算

中的问题带来很大方便。计算步骤怎样选择较好呢？虽然不要去强求一致，但习惯上可按下述步骤进行。

1) 针对计算对象，按照计算内容选择好系统。

2) 绘出示意图，若系统是一个流程时，则绘出流程示意图，然后用虚线框出系统。将进入及离开系统的各种物料分别用箭头表示出，并标上已知物料量和欲求物料量。如下图为造气炉系统物料衡算示意图。

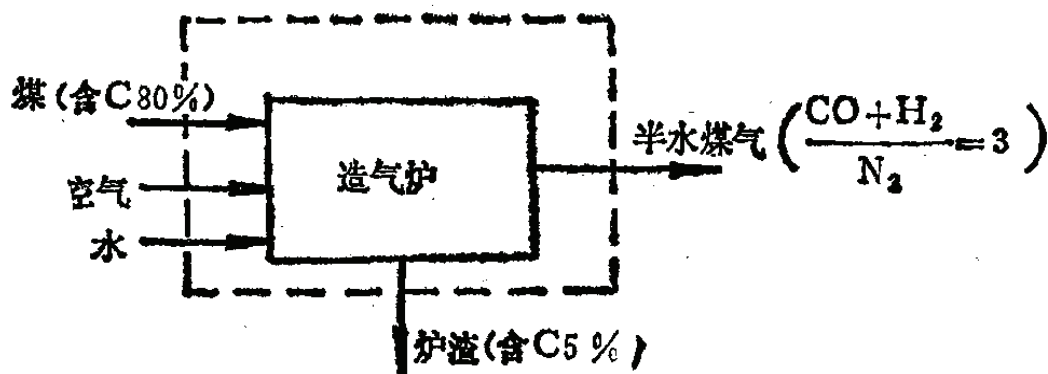


图 6-4 造气炉系统物料衡算示意图

3) 若有化学反应，应写出独立的化学反应平衡方程式。

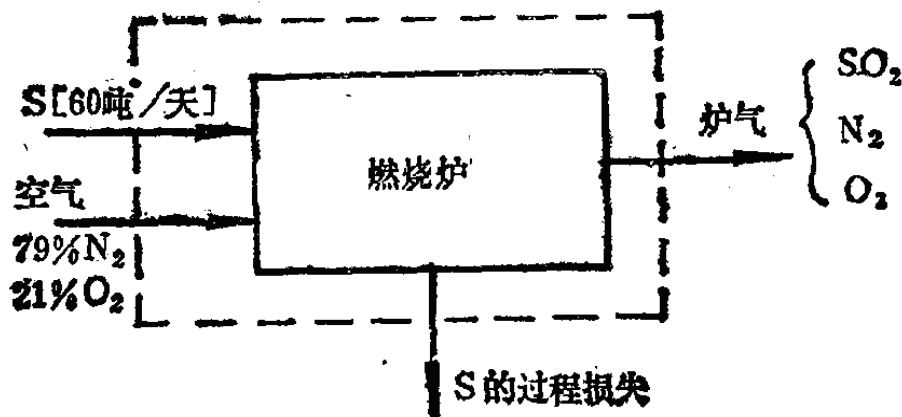
4) 选取计算基准。根据问题的性质及可能解决的方式选择好基准。

5) 进行物料、组分或元素的平衡计算。

6) 将计算结果列成一方为输入，一方为输出的物料平衡表。

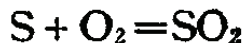
例 6-2 已知某硫酸厂用硫磺燃烧制取硫酸，原料硫磺投料量为60〔吨/天〕，硫的氧化率为0.95(剩余的硫为过程损失)。空气用量比理论用量大1.5倍。试计算燃烧炉燃烧过程的物料平衡。

解 (1) 以硫磺燃烧炉为计算系统, 绘出示意图。



例 6-2 附图

(2) 主要化学反应方程式:



(3) 取基准: 以 1 [小时] 为基准。

(4) 物料平衡计算:

硫的消耗: $60/24 = 2.5$ [吨] = 2500 [公斤]

硫被氧化为 SO_2 的量为: $2500 \times 0.95 = 2375$ [公斤]

或 74.22 [公斤分子]

未被氧化而剩余的硫的量为:

$2500 - 2375 = 125$ [公斤] 或 3.9 [公斤分子]

氧化时氧的消耗量为:

由反应式知, 1 [公斤分子] S 需消耗 1 [公斤分子] O_2 , 所以消耗氧的体积为: (按理想气体计)

$$V_{\text{O}_2} = 74.22 \times 22.4 = 1662.5 \text{ [标准米}^3\text{]}$$

考虑到过量氧, 则实际消耗氧为:

$$1662.5 \times 1.5 = 2493.75 \text{ [标准米}^3\text{]}$$

或
$$\frac{2493.95 \times 32}{22.4} = 3562.5 \text{ [公斤]}$$

随着氧而带入的 N_2 为:

$$V_{N_2} = \frac{2493.75 \times 79}{21} = 9381.25 \text{ [标准米}^3\text{]}$$

或
$$\frac{9384 \times 28}{22.4} = 11726.56 \text{ [公斤]}$$

SO_2 生成量: 由反应式, 1[公斤分子]S 可生成 1[公斤分子]的 SO_2 , 所以 SO_2 的生成量为:

$$\frac{2375 \times 64}{32} = 4750 \text{ [公斤]}$$

或
$$V_{SO_2} = \frac{4750}{64} \times 22.4 = 1662.5 \text{ [标准米}^3\text{]}$$

剩余的未反应的氧为:

$$2493.75 - 1662.5 = 831.25 \text{ [标准米}^3\text{]}$$

或
$$\frac{831.25 \times 32}{22.4} = 1187.5 \text{ [公斤]}$$

(5) 列出物料平衡表

| 输 入 | | | 输 出 | | |
|----------------|---------|------------------|-----------------|---------|------------------|
| 原 料 | 公 斤 | 标 米 ³ | 产 品 | 公 斤 | 标 米 ³ |
| S | 2500 | | S (损失) | 125 | |
| O ₂ | 3562.5 | 2493.75 | SO ₂ | 4750 | 1662.5 |
| N ₂ | 11726.5 | 9381.25 | O ₂ | 1187.5 | 831.25 |
| | | | N ₂ | 11726.5 | 9381.25 |
| 总 计 | 17789 | 11875 | 总 计 | 17789 | 11875 |

例 6-3 某厂生产丁二烯车间, 为保证稳定生产操作, 需

配制合格的酒精配料液。现已有的原料组成如下：

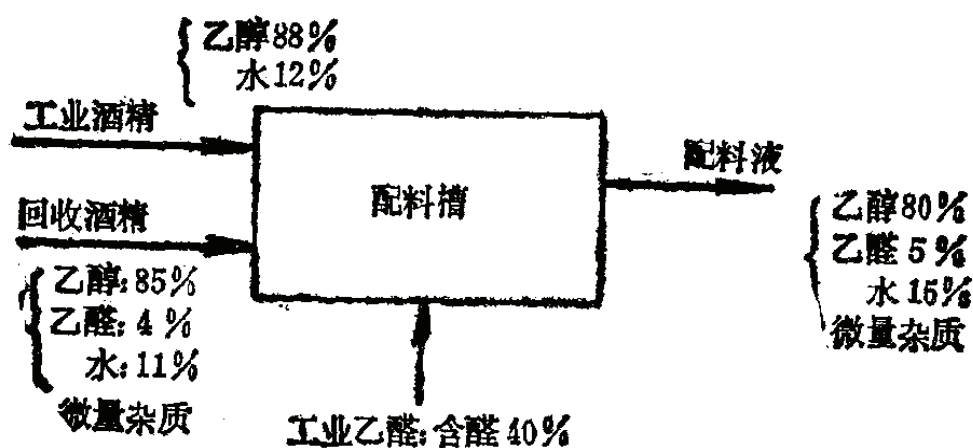
工业酒精中：乙醇88%(重量)；

回收酒精中：乙醇85%(重量)，乙醛4%(重量)，
水11%(重量)，忽略微量杂质量；

工业乙醛中：含乙醛40%(重量)。

要求配料液组成为：80%乙醇(重量)，5%乙醛(重量)，
15%水(重量)及微量杂质。求欲配制1000公斤配料液需工业
酒精、回收酒精、工业乙醛各多少公斤？

解 (1) 绘出以配料槽为系统的物料衡算示意图。



例 6-3 附图

(2) 取1000[公斤]配料液为基准。

(3) 计算：设需工业酒精为 G_1 [公斤]，回收酒精为 G_2 [公斤]，工业乙醛为 G_3 [公斤]。

由乙醇物料平衡知：

$$1000 \times 0.8 = G_1 \times 0.88 + G_2 \times 0.85 \quad (1)$$

由水的平衡知：

$$1000 \times 0.15 = G_1 \times 0.12 + G_2 \times 0.11 + G_3 \times 0.6 \quad (2)$$

由乙醛物料平衡知：

$$1000 \times 0.05 = G_2 \times 0.04 + G_3 \times 0.4 \quad \textcircled{8}$$

由①、②、③式联解后可得：

$$G_1 = 409.5 \text{ [公斤] (工业酒精)}$$

$$G_2 = 517.2 \text{ [公斤] (回收酒精)}$$

$$G_3 = 73.3 \text{ [公斤] (工业乙醛)}$$

(4) 列出物料平衡表：

物料平衡表

| | 输 入 (公 斤) | | | | 输出 (公斤) |
|----|-----------------------------------|-----------------------------------|--------------------------------|------|---------------------------------|
| | 工业乙醇 | 回收乙醇 | 工业乙醛 | 合计 | 配料液 |
| 乙醇 | 409.5×0.88 $= 360.36$ | 517.2×0.85 $= 439.62$ | | 800 | $1000 \times 0.8 = 800$ |
| 乙醛 | | 517.2×0.04 $= 20.688$ | 73.3×0.4 $= 29.32$ | 50 | $1000 \times 0.05 = 50$ |
| 水 | 409.5×0.12 $= 49.14$ | 517.2×0.11 $= 56.892$ | 73.3×0.6 $= 43.98$ | 150 | $1000 \times 0.15 =$ $= 150$ |
| 合计 | 409.5 | 517.2 | 73.29 | 1000 | 1000 |

下面举例，用元素作为联系物质进行物料衡算。

例 6-4 碳酸钠用石灰苛化生成烧碱，石灰内含微量 CaCO_3 ，碳酸钠溶液中含微量 NaOH ，苛化后生成物溶液成分如下： CaCO_3 ：13.48%； Ca(OH)_2 ：0.28%； Na_2CO_3 ：0.61%； NaOH ：10.36%； H_2O ：75.27%。试求当苛化后生成物为100〔公斤〕时，碳酸钠溶液的需用量，并求苛化时加入的石灰用量及石灰的成分（已知原料液成分为： NaOH ：0.594%； Na_2CO_3 ：14.88%； H_2O ：84.53%）。

解 (1) 反应式： $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Ca(OH)}_2 = 2\text{NaOH} + \text{CaCO}_3$

(2) 选取基准：反应生成物为100〔公斤〕

(3) 将已知量化成〔公斤分子〕或〔公斤原子〕

1) 原料溶液含量, 基准: 1〔公斤〕

| 组 成 | 公 斤 | 公斤分子 | 公斤原子(Na) | 公斤原子(C) |
|---------------------------------|---------|----------|----------|----------|
| NaOH | 0.00594 | 0.000149 | 0.000149 | |
| Na ₂ CO ₃ | 0.1488 | 0.001404 | 0.002808 | 0.001404 |
| H ₂ O | 0.8453 | | | |
| | 1.0000 | | 0.002957 | 0.001404 |

2) 反应后生成物含量, 基准: 100〔公斤〕

| 组 成 | 公 斤 | 公斤分子 | 公斤原子Ca | 公斤原子Na | 公斤原子C |
|---------------------------------|--------|---------|--------|---------|---------|
| CaCO ₃ | 13.48 | 0.1347 | 0.1347 | | 0.1347 |
| Ca(OH) ₂ | 0.28 | 0.00377 | 0.0038 | | |
| Na ₂ CO ₃ | 0.61 | 0.00575 | | 0.00115 | 0.00575 |
| NaOH | 10.36 | 0.259 | | 0.259 | |
| H ₂ O | 75.27 | | | | |
| | 100.00 | 0.4032 | 0.1385 | 0.2705 | 0.1405 |

(4) 计算:

1) 由钠的物料平衡求原料溶液用量:

已知反应前 1〔公斤〕原料液中含 Na 0.002957〔公斤原子〕, 而反应后生成物溶液 (100 公斤中含 Na 0.2705〔公斤原子〕, 因此原料溶液用量为: $0.2705/0.002957=91.5$ 〔公斤〕

2) 根据总物料平衡求石灰加入量为:

$$100 - 91.5 = 8.5 \text{〔公斤〕}$$

3) 根据碳的物料平衡求得石灰中带入的 CaCO₃ 重量。

已知反应后生成物中含 C 量为 0.1405〔公斤原子〕。又知反应前原料液中的 Na₂CO₃ 中含 C 量为:

$$91.5 \times 0.001404 = 0.1285 \text{ [公斤原子]}$$

∴ 加入石灰中带入的 CaCO_3 含 C 量应为:

$$0.1405 - 0.1285 = 0.012 \text{ [公斤原子]}$$

石灰中带入的 CaCO_3 量为:

$$0.012 \times 100.1 = 1.2 \text{ [公斤]}$$

4) 根据钙的物料平衡求有效 CaO

已知反应后生成物溶液中含 Ca = 石灰石中含 Ca = 0.1385 [公斤原子]

∴ 石灰中夹带 CaCO_3 中含 Ca 量 = 0.012 [公斤原子]

∴ 石灰中的有效 CaO 量 = 0.1385 - 0.012

$$= 0.1265 \text{ [公斤原子]}$$

5) 根据石灰中各元素物料平衡求得石灰的成分。

已知加入石灰总量 = 8.5 [公斤], 带入 CaCO_3 量 = 1.2 [公斤], 剩余 $(\text{CaO} + \text{Ca}(\text{OH})_2)$ 量 = 8.5 - 1.2 = 7.3 [公斤]

因为石灰中有效 CaO 量 = 0.1265 [公斤分子]

$$= 0.1265 \times 56.1 = 7.1 \text{ [公斤]}$$

所以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 中含水量 = 7.3 - 7.1 = 0.2 [公斤]

石灰中 $\text{Ca}(\text{OH})_2 = 0.2 \times 74.1 / 18.02 = 0.82 \text{ [公斤]}$

游离 $\text{CaO} = 7.3 - 0.82 = 6.48 \text{ [公斤]}$

由此得到石灰的成分为:

$$\text{CaCO}_3 = 1.2 / 8.5 = 14.1\%$$

$$\text{Ca}(\text{OH})_2 = 0.82 / 8.5 = 9.6\%$$

$$\text{CaO} = 6.48 / 8.5 = 76.3\%$$

答: 碳酸钠液需用 91.5 [公斤]; 加入石灰量为 8.5 [公斤]。
石灰成份为: CaCO_3 : 14.1%; $\text{Ca}(\text{OH})_2$: 9.6%; CaO : 76.3%。

例 6-5 对某工厂的锅炉进行测定, 每日用煤 2400 [公斤],

测定的物料数据如下：

煤的元素分析：C：65.93%，H：3.5%，N：1.3%，
水分：10.69%，灰分：18.58%。

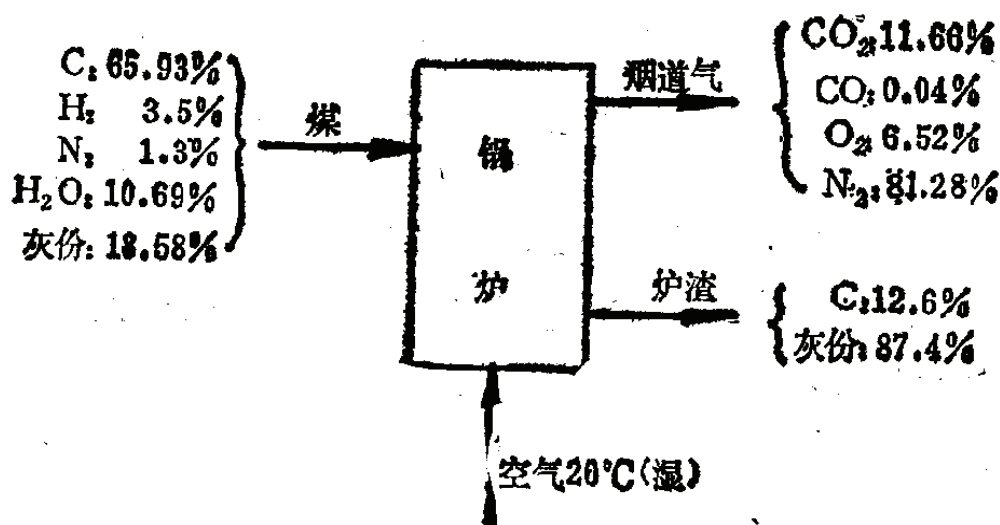
炉渣分析：C：12.6%，灰分：87.4%。

烟道气组成：CO₂：11.66%，O₂：6.52%，CO：0.04%，
N₂：81.78%。

空气：20℃、1[大气压]时，空气中的水蒸汽含量为：
0.012[公斤分子]H₂O/1[公斤分子]干空气；N₂：79%；O₂：
21%。

试根据上述数据进行物料衡算。

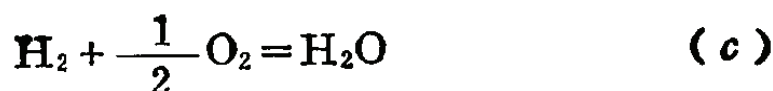
解 （1）确定以锅炉作为计算系统，并绘出计算示意图。



例 6-5 附图

（2）燃烧反应方程式：





(3) 选取基准: 100公斤煤

(4) 计算:

1) 根据燃料煤分析, 燃料煤中:

$$\text{C} = 100 \times 65.93\% = 65.93(\text{公斤}) = 5.49[\text{公斤分子}]$$

$$\text{H} = 100 \times 3.5\% = 3.5[\text{公斤}] = 1.75[\text{公斤分子}]$$

$$\text{N} = 100 \times 1.3\% = 1.3[\text{公斤}] = 0.0464[\text{公斤分子}]$$

$$\text{水分} = 100 \times 10.69\% = 10.69[\text{公斤}] = 0.594[\text{公斤分子}]$$

$$\text{灰分} = 100 \times 18.58\% = 18.58[\text{公斤}]$$

2) 燃料燃烧所消耗的 O_2 :

炭燃烧所消耗的 O_2 按完全燃烧计 (按(a)式):

$$\therefore 1[\text{公斤分子}]\text{C} \text{ 需消耗 } 1[\text{公斤分子}]\text{O}_2,$$

$$\therefore 5.49[\text{公斤分子}]\text{C} \text{ 需消耗 } \text{O}_2 \text{ 为 } 5.49[\text{公斤分子}].$$

氢燃烧所消耗的 O_2 (按(c)式):

$$\therefore 1[\text{公斤分子}]\text{H}_2 \text{ 需 } 1/2[\text{公斤分子}]\text{O}_2,$$

$$\therefore 1.75[\text{公斤分子}]\text{H}_2 \text{ 需耗 } \text{O}_2 \text{ 为 } 0.875[\text{公斤分子}].$$

3) 由灰分物料平衡求得炉渣的量:

$$18.58 \times \frac{100}{87.4} = 21.3[\text{公斤}]$$

4) 由C的物料平衡求得烟道气中C的量:

$$\text{炉渣中含有C的量} = 21.3 \times 0.126 = 2.684[\text{公斤}]$$

$$\text{或 } 0.224[\text{公斤分子}]$$

\therefore 进入烟道气中C的量为:

$$5.49 - 0.224 = 5.266[\text{公斤分子}]$$

5) 由烟道气中含C量求得烟道气量为:

$$5.266 \times \frac{100}{11.66 + 0.04} = 45 \text{ [公斤分子]}$$

6) 由 N_2 的平衡求出干空气的量为:

$$\frac{45 \times 0.8128 - 1.3}{0.79} = 44.65 \text{ [公斤分子]}$$

空气带入的水分量 $= 44.65 \times 0.012 = 0.536 \text{ [公斤分子]}$

7) 由水蒸汽的平衡求烟道气中水蒸汽量:

由(c)式知燃料煤中1.75[公斤分子]氢可生成1.75 [公斤分子]水蒸汽。

$$\begin{aligned} \therefore \text{烟道气中水蒸汽量} &= 1.75 + 0.594 + 0.536 \\ &= 2.88 \text{ [公斤分子]} \end{aligned}$$

(5) 锅炉测定中的物料平衡:

锅炉物料平衡表

| 输 入 | | 输 出 | |
|-------------|---------|------------------------|--------|
| 名 称 | 数量 (公斤) | 名 称 | 数量(公斤) |
| 煤 | 100 | 炉渣 | 21.3 |
| 空气内含: | | 烟道气 (45公斤分子) 内 | |
| 干空气量 | | 含: | |
| 44.65[公斤分子] | 1287.7 | CO ₂ 11.66% | 230.87 |
| 水份量 | | CO 0.04% | 0.504 |
| 0.536[公斤分子] | 9.65 | O ₂ 6.52% | 93.89 |
| | | N ₂ 81.78% | 1030.4 |
| | | 水蒸汽2.88[公斤分子] | 51.84 |
| 总计 | 1404.5 | 总计 | 1428.8 |

* 因计算中的误差, 输入与输出量不完全一致。

第三节 稳定状态过程的物料衡算

在前面介绍的物料衡算是对系统作的总物料衡算。在化工计算中除了用总物料衡算外，往往还要对其中某一个组分进行单独的物料衡算，总物料衡算此时起检验作用。

在单位时间内，系统中某一组分的物料衡算可以表达为：

$$\text{输入系统的某组分量} = \text{输出系统的某组分量} + \text{在系统中某组分消耗量} + \text{系统中某组分积累量}$$

如果系统处于连续稳定状态时，系统中没有积累量，此式可简化为：

$$\text{输入系统的某组分量} = \text{输出系统的某组分量} + \text{在系统中某组分消耗量}$$

需要提请注意的是：如果某组分在系统中属于反应物则消耗量是指该组分在系统中被反应掉的量，取正值。如果某组分在系统中属于生成物则消耗量是指该组分在系统中生成的量，取负值（即指生成量看成为负的消耗量）。

若某一连续稳定系统，其物料有A、B和C。则A组分的物料衡算为：

$$\text{输入的A量} = \text{输出的A量} + \text{反应消耗的A量}$$

B组分的物料衡算为

$$\text{输入的B量} = \text{输出的B量} + \text{反应消耗的B量}$$

C组分的物料衡算为

$$\text{输入的C量} = \text{输出的C量} + \text{反应消耗的C量}$$

将各组分的物料衡算加和起来，则

$$\text{输入的A、B、C量} = \text{输出的A、B、C量} + \text{反应消耗的A、B、C量}$$

对于反应过程而言：

反应消耗的总量 = 0

由此可知：

输入物的总量 = 输出物的总量。

此式即是连续稳定状态下的总物料衡算。

系统中组分的物料衡算在化工计算中极为重要，务需熟练地掌握。

下面用一例再进一步说明上述问题。

例 6-6 图 (6-5) 所示为一连续生产HCl的装置， H_2 与 Cl_2 两种气体送入反应器内生成HCl气体，输入量为每小时通入1〔吨〕氯气，而氢气送入量超过理论用量的20%，然后在一吸收塔中被水吸收生成25%（重量）的盐酸。求HCl生产的物料平衡。（假定 Cl_2 全部反应，HCl全部吸收）。

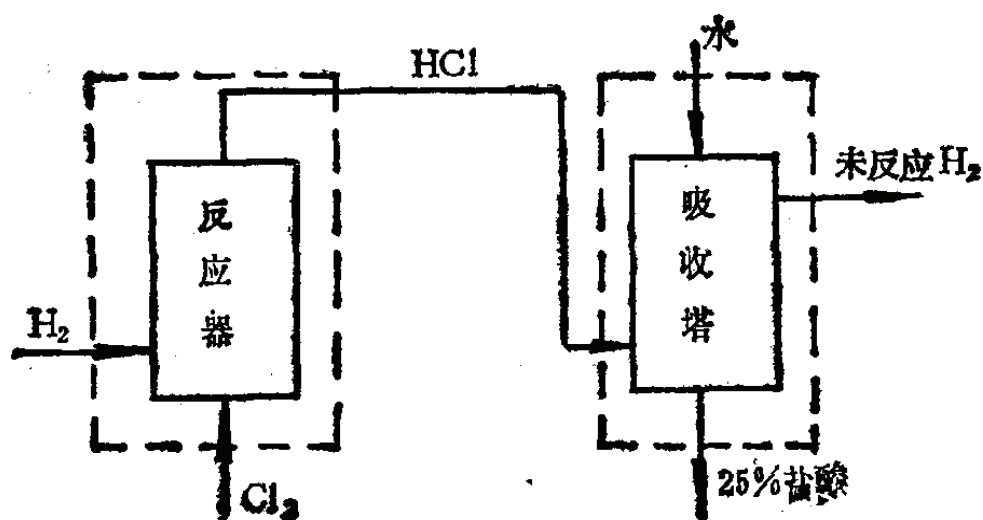


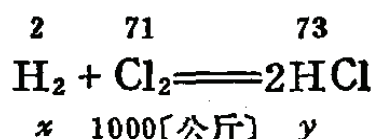
图 6-5 盐酸生产流程示意图

解 (1) 我们先分析题意。由 H_2 与 Cl_2 两种气体经过反应生成HCl气后，又连续不断地通入吸收塔被水吸收生成盐酸，因此整个装置虽然是由两部分组成（反应器和吸收塔），

但两部分之间由于生产的连续性而有着固定的联系。在生产波动不大的情况下，我们把它看成是稳定状态过程。在计算时，可以先把它分成两个系统（由两个虚线框表示）来进行。

（2）以反应器作为一个系统考虑。

化学反应计量式



对 Cl_2 作物料衡算，求 Cl_2 的反应消耗量

$$\text{输入量} = 1000[\text{公斤/时}]$$

$$\text{输出量} = 0$$

$$\text{反应消耗量} = \text{输入量} - \text{输出量} = 1000[\text{公斤/时}]$$

对 H_2 作物料衡算，计算 H_2 的输入量、输出量和反应消耗量

$$\text{反应消耗量} = \frac{1000}{71} \times 2 = 28.17[\text{公斤/时}]$$

$$\text{输入量} = 28.17 \times 1.2 = 33.80[\text{公斤/时}]$$

$$\text{输出量} = \text{输入量} - \text{反应消耗量}$$

$$= 33.8 - 28.17$$

$$= 5.63[\text{公斤/时}]$$

对 HCl 作物料衡算

$$\text{反应消耗量} = -\frac{1000}{71} \times 73 = -1028.17[\text{公斤/时}]$$

$$\text{输入量} = 0$$

$$\text{输出量} = \text{输入量} - \text{反应消耗量}$$

$$= 0 - (-1028.17)$$

$$= 1028.17[\text{公斤/时}]$$

（3）以吸收塔作为一个系统，仍取1小时为基准。因吸收塔内没有反应过程，物料衡算为：

输入量 = 输出量

设吸收塔出塔盐酸量为 G 公斤/时

对 HCl 作物料衡算

输入量 = 1028.17 [公斤/时]

输出量 = $0.25G$

$$0.25G = 1028.17$$

$$G = 4112.68 \text{ [公斤/时]}$$

对 H_2O 作物料衡算

输出量 = $(1 - 0.25)G$

$$= 0.75 \times 4112.68$$

$$= 3084.51 \text{ [公斤/时]}$$

输入量 = 输出量 = 3084.51 [公斤/时]

对 H_2 作物料衡算

输入量 = 输出量 = 5.63 [公斤/时]

(4) 由上述两个系统计算的结果, 用总系统的物料衡算来检验, 结果列于下表。

物料平衡表: 单位 [公斤/时]

| | 反应器系统 | | 吸收塔系统 | | 总系统 | |
|----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|---------|
| | 输入 | 输出 | 输入 | 输出 | 输入 | 输出 |
| Cl_2 | 1000 | | | | 1000 | |
| H_2 | 33.80 | 5.63 | 5.63 | 5.63 | 33.80 | 5.63 |
| HCl | | 1028.17 | 1028.17 | | | |
| H_2O | | | 3084.51 | | 3084.51 | |
| 盐酸 | | | | 4112.68 | | 4112.68 |
| 总计 | 1033.80 | 1033.80 | 4118.31 | 4118.31 | 4118.31 | 4118.31 |

由上面物料平衡表可知, 就该装置来说, 100% 的氯气转化为盐酸, 而氢气则有 20% (每小时 5.68 公斤) 损失掉。所得

产品25%的盐酸量为4112.68[公斤/时]。

例 6-7 温度为20[℃]压力为1[大气压]的湿空气通过干燥塔干燥,其流量为: 40000[米³/时] (空气的饱和度为38%),干燥剂采用98% H_2SO_4 ,当空气干燥后的水蒸汽含量为0.01%(体积),出口 H_2SO_4 浓度为95%时,求酸的消耗量? 并列出物料平衡表。

解 (1) 绘出物料衡算示意图

(2) 取1小时为计算基准

(3) 计算

1) 按水的物料衡算, 计算硫酸吸水量

输入量: 查20℃空气中饱和水蒸汽量为17.533[克/米³]。由于饱和度为38%, 所以随空气带入系统的水量为:

$$40000 \times 0.017533 \times 0.38 = 266.50 \text{ [公斤/时]}$$

输出量: 可分为二部分, 一是空气带走的水分, 二是硫酸吸收的水分。

出塔空气带走的水量为:

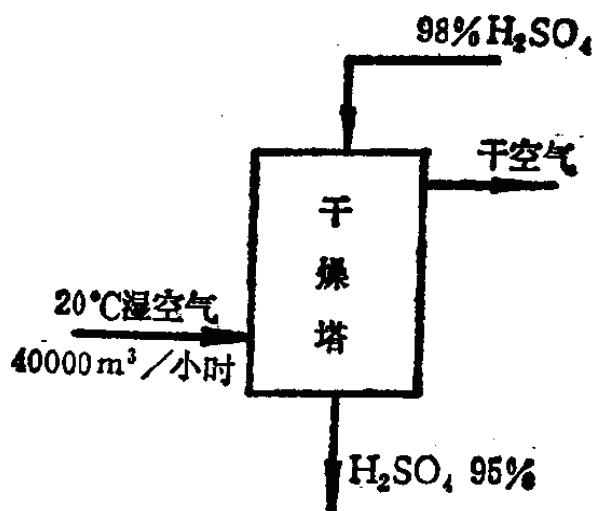
$$40000 \times 0.01\% = 4 \text{ [米}^3\text{/时]}$$

折合重量

$$G = \frac{PVM}{RT} = \frac{1 \times 4 \times 18}{0.082 \times (273 + 20)}$$

$$= 3.0 \text{ [公斤/时]}$$

硫酸吸收水量假设为 x [公斤/时]



例 6-7 附图

由物料衡算

$$266.5 = 3 + x$$

$$x = 263.5 \text{ [公斤/时]}$$

2) 按硫酸的物料衡算, 计算硫酸用量

设98%硫酸的用量为 y [公斤/时]

$$\text{输入量} = 0.98y$$

$$\text{输出量} = 0.95(y + 263.5)$$

硫酸的物料衡算

$$0.98y = 0.95(y + 263.5)$$

$$y = 8344.17 \text{ [公斤/时]}$$

纯硫酸的用量为

$$0.98y = 0.98 \times 8344.17 = 8177.28 \text{ [公斤/时]}$$

98%硫酸带入水量

$$\begin{aligned} (1 - 0.98)y &= (1 - 0.98) \times 8344.17 \\ &= 166.89 \text{ [公斤/时]} \end{aligned}$$

3) 计算干空气

进口气体总体积为: 40000 [米³/时]

其中含水量 266.5 [公斤/时]

折合成体积量为:

$$\begin{aligned} \frac{266.5}{M} \times \frac{RT}{P} &= \frac{266.5}{18} \times \frac{0.082 \times (273 + 20)}{1} \\ &= 355.72 \text{ [米}^3\text{/时]} \end{aligned}$$

干空气体积量为

$$40000 - 355.72 = 39644.28 \text{ [米}^3\text{/时]}$$

换算成重量为

$$\begin{aligned} \frac{39644.28}{RT} \times M &= \frac{39644.28}{0.082 \times (273 + 20)} \times 29 \\ &= 47851.67 \text{ [公斤/时]} \end{aligned}$$

物料平衡表

| | 输入 (公斤/时) | | | 输出 (公斤/时) | | |
|------------------------------------|-----------|---------------------------------|--------|-----------|---------------------------------|--------|
| | 干空气 | 纯H ₂ SO ₄ | 水 | 干空气 | 纯H ₂ SO ₄ | 水 |
| 空气 | 47851.67 | | 266.50 | 47581.67 | | 3.00 |
| 98% H ₂ SO ₄ | | 8177.28 | 166.89 | | | |
| 95% H ₂ SO ₄ | | | | | 8177.28 | 430.39 |
| 总计 | 47851.67 | 8177.28 | 433.39 | 47851.67 | 8177.28 | 433.39 |

第四节 化学平衡及平衡转化率的计算

化学工业直接利用化学反应进行生产，但是许多的化学反应在一定条件下（如温度、压力、反应物浓度）并非都能进行到底的，即反应物不一定都能全部转化成生成物。例如合成氨反应： $3\text{H}_2 + \text{N}_2 = 2\text{NH}_3$ ，当温度为500℃，压力为100大气压时，将3比1的氢气与氮气混合，在有催化剂存在下，最大限度也只能得到10.6%的氨。就是在1000大气压、500℃时， $\text{H}_2/\text{N}_2 = 3$ 的情况下，最大限度也只能得到57.5%的氨。这就是说，某些化学反应，它在反应时总是有一种极限，在一定条件下，反应不能超越这种极限，我们称这种极限为反应达到了化学平衡。在化学平衡时，反应物转化为生成物的量的多少以平衡转化率表示。

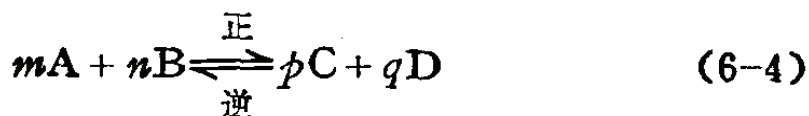
在化工计算中，利用生产操作条件来分析某一生产中反应的平衡转化率，可以使我们掌握生产能力的最大极限，从而创造有利于达到这种极限的条件，才能进一步提高生产能力。这一节的重点就是掌握计算平衡转化率的方法。

一、化学平衡及平衡常数

在化工生产的各类反应中,像硫酸生产中的 SO_2 氧化;合成氨生产中的一氧化碳变换、氨的合成;乙烯生产中的甲烷水蒸汽转化等,都属于可逆反应。所谓可逆反应就是在一定条件下,这些反应不但存在着正向反应(反应物转化为生成物),还存在着逆向反应(生成物转化为反应物)。如甲烷水蒸汽转化反应: $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO} + 3\text{H}_2$,向右进行的反应称正反应,向左进行的反应称逆反应。对于可逆反应,它有一个特点就是:在一定条件下,总会出现正反应速度与逆反应速度相等,这时,我们称它为达到了化学平衡。怎样用正、逆反应速度来表示化学反应平衡呢?

1. 质量作用定律

对于任意一个可逆反应,我们可以用下述方程来表示:



质量作用定律告诉我们:任何化学反应的速度与其反应物的浓度的乘积成正比。

所以,对于(6-4)式,其正反应速度为:

$$v_1 = k_1 [\text{A}]^m [\text{B}]^n \quad (6-5)$$

而逆反应速度为:

$$v_2 = k_2 [\text{C}]^p [\text{D}]^q \quad (6-6)$$

上两式中 v_1 、 v_2 ——正、逆反应速度;

m 、 n 、 p 、 q ——化学反应计量系数;

k_1 、 k_2 ——正、逆反应速度常数。

反应速度常数决定于参加反应的物质的性质,也决定于反应温度。反应速度常数一般是用实验方法求得。

2. 平衡常数

前面已经讲过，任意化学反应的反应平衡是指该反应的正、逆反应速度相等。由(6-5)及(6-6)式知，当 $v_1=v_2$ 时，即反应达到平衡。

此时 $k_1[A]^m[B]^n=k_2[C]^p[D]^q$

$$\text{或} \quad \frac{[C]^p[D]^q}{[A]^m[B]^n} = \frac{k_1}{k_2} = K_c \quad (6-7)$$

式中 $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ 、 $[D]$ 为平衡时反应物与生成物的浓度；〔摩尔/升〕。

K_c ——在该温度下以浓度表示的反应平衡常数或简称浓度平衡常数。

(6-6) 式中的 K_c 是衡量某一化学反应的正反应进行的是否完全的标志。对一定反应来说，由于它仅仅随温度的变化而变化，所以当温度的大小有利于 K_c 增大时，则正反应就进行的越完全，这可由(6-6)式看出，此时 $[C]^p \cdot [D]^q$ 的乘积值增大，说明该反应的产物增多了。

对于气相反应过程，某一组分在混合物中的含量很少用浓度来表示的，通常以该组分在系统中的分压来表示。如果系统的压力不高且温度不太低时，可近似地作理想气体处理，此时该组分在系统中的浓度与分压之间有如下关系。

$$P_A V = n_A R T$$

$$[A] = \frac{n_A}{V} = \frac{P_A}{RT}$$

同理，对 I 组分则有

$$[I] = \frac{P_I}{RT}$$

将此关系代入式(6-7)可得：

$$K_c = \frac{[C]^p [D]^q}{[A]^m [B]^n}$$

$$= \frac{[P_C]^p [P_D]^q}{[P_A]^m [P_B]^n} \times (RT)^{m+n-p-q}$$

式中 P_A 、 P_B 、 P_C 、 P_D ——分别表示反应物 A、B 与生成物 C、D 在平衡时混合气体中各自的分压。

令

$$K_P = \frac{[P_C]^p [P_D]^q}{[P_A]^m [P_B]^n} \quad (6-8)$$

K_P 称分压平衡常数。

显然，浓度平衡常数 (K_c) 与分压平衡常数之间存在如下关系式：

$$K_c = K_P (RT)^{m+n-p-q} \quad (6-9)$$

利用 (6-7) 及 (6-8) 式可以对任一可逆反应进行平衡条件下的计算，已知反应物浓度和一定温度下的反应平衡常数，可以计算生成物的浓度，已知反应平衡时混合物中各组分的浓度，则可以计算平衡常数。

例 6-8 利用电解 NaCl 水溶液制得的 H_2 与 Cl_2 气，在温度为 $2300 \sim 2400 [^{\circ}C]$ 下反应生成 HCl，反应中氢气过量 10%，当反应达平衡时，产品混合物中 HCl 含量为 80%，求该条件下的平衡常数。

解 反应方程式： $H_2 + Cl_2 \rightleftharpoons 2HCl$

按反应方程式，反应前后摩尔数（或体积数）不变。根据生产条件，1 摩尔 Cl_2 与 1.1 摩尔 H_2 （氢过量 10%）作用后为 2.1 摩尔气体。因此反应达平衡时混合物有如下组成（摩尔数）：

$$\text{HCl} = 2.1 \times 0.8 = 1.68; \quad \text{Cl}_2 = 1 - \frac{1.68}{2} = 0.16;$$

$$\text{H}_2 = 1.1 - \frac{1.68}{2} = 0.26$$

所以各组分的摩尔分数为：

$$\text{HCl} = \frac{1.68}{2.1} = 80\%$$

$$\text{Cl}_2 = \frac{0.16}{2.1} = 7.62\%$$

$$\text{H}_2 = \frac{0.26}{2.1} = 12.38\%$$

按 (6-6) 式：

$$K_c = \frac{[\text{HCl}]^2}{[\text{H}_2][\text{Cl}_2]} = \frac{0.8^2}{0.0762 \times 0.1238} = 67.84$$

答：平衡常数为67.84。

例 6-9 等克分子的乙烯和水蒸汽在磷催化剂作用下，温度 $t = 300^\circ\text{C}$ ，压力 $P = 80 \times 10^5$ 帕（1 帕 = 1.0197×10^{-5} [大气压]），直接水化反应，其中10%（体积）乙烯转化为乙醇。求反应达平衡时混合物的组成和平衡常数。（忽略副反应）。

解 1 法。反应方程式 $\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$
若取反应混合物为 1 [摩尔]，则反应物中乙烯为 0.5 [摩尔]， H_2O 也为 0.5 [摩尔]，反应终了仅有10%转化为乙醇，所以乙醇生成量为： $0.5 \times 0.1 = 0.05$ [摩尔]，此时乙烯与水蒸汽的剩余量均为： $0.5 - 0.05 = 0.45$ [摩尔]。

因为每 1 [摩尔] 原始气体经反应后气体混合物的总量是：

$$0.45 + 0.45 + 0.05 = 0.95 \text{ [摩尔]}$$

由此平衡时混合物组成为：（摩尔分数）

$$\text{乙烯} = \frac{0.45}{0.95} \times 100\% = 47.4\%$$

$$\text{水蒸汽} = \frac{0.45}{0.95} \times 100\% = 47.4\%$$

$$\text{乙醇} = \frac{0.05}{0.95} \times 100\% = 5.2\%$$

各组分气体分压为：

$$P_{\text{C}_2\text{H}_4} = 80 \times 0.474 \times 10^5 \text{ 帕}$$

$$P_{\text{H}_2\text{O}} = 80 \times 0.474 \times 10^5 \text{ 帕}$$

$$P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} = 80 \times 0.052 \times 10^5 \text{ 帕}$$

所以平衡常数：

$$K_P = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{80 \times 0.052 \times 10^5}{80^2 \times 0.474^2 \times 10^{10}} \\ = 2.89 \times 10^{-8} [1/\text{帕}]$$

解 2 法。 遇有上述类似问题，可以简化考虑。因为反应 $A + B \rightleftharpoons D$ ，反应是按化学当量比进行的。设 x_e 为平衡时混合物中产品 D 的摩尔浓度，则各组分的平衡浓度为：（用“*”表示平衡时的浓度）

$$[D]^* = x_e; \quad [A]^* = \frac{1-x_e}{2};$$

$$[B]^* = \frac{1-x_e}{2}$$

平衡常数为：

$$K_P = \frac{P \cdot [D]^*}{P^2 \cdot [A]^* \cdot [B]^*} = \frac{P \cdot x_e}{P^2 \left(\frac{1-x_e}{2} \right)^2}$$

$$= \frac{4x_e}{P(1-x_e)^2}$$

由上解中知 $x_e=0.052$ 代入上式得:

$$K_p = \frac{4 \times 0.052}{(1-0.052)^2 \times 80 \times 10^5} = 2.89 \times 10^{-8} \text{帕}$$

上述两种解法的答案是一样的, 均为 2.89×10^{-8} 帕。

例 6-10 某硫酸厂用接触法制造硫酸, 在转化炉中由 SO_2 转化成 SO_3 。原料气的组成为(体积%): $\text{SO}_2=11\%$; $\text{O}_2=10\%$; $\text{N}_2=79\%$, 氧化反应是在温度为 570°C , 压力为 1.2×10^5 [帕]下进行, 氧化率为 70% , 试计算混合物的平衡组成及平衡常数。

$$\left(K'_p = \sqrt{K_p} = \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{0.5}} \right)$$

解 反应方程式 $\text{SO}_2 + 0.5\text{O}_2 = \text{SO}_3$

当反应物为1[摩尔]时, 反应达平衡时各组分的摩尔数为:

$$\text{SO}_3 = 0.11 \times 0.7 = 0.077 \text{[摩尔]}$$

$$\text{SO}_2 = 0.11 \times (1 - 0.7) = 0.033 \text{[摩尔]}$$

$$\text{O}_2 = 0.1 - \frac{0.077}{2} = 0.0615 \text{[摩尔]}$$

$$\text{N}_2 = 1 \times 0.79 = 0.79 \text{[摩尔]}$$

$$\text{总摩尔数} = 0.077 + 0.033 + 0.0615 + 0.79 = 0.9615 \text{[摩尔]}$$

所以混合物有下列平衡组成(摩尔分数):

$$\text{SO}_3 = \frac{0.077}{0.9615} = 0.0797$$

$$\text{SO}_2 = \frac{0.033}{0.9615} = 0.0342$$

$$O_2 = \frac{0.0615}{0.9615} = 0.0638$$

$$N_2 = \frac{0.79}{0.9615} = 0.8223$$

混合物各组分分压：

$$P_{SO_3} = 1.2 \times 10^5 \times 0.0797 = 9.56 \times 10^3 \text{ [帕]}$$

$$P_{SO_2} = 1.2 \times 10^5 \times 0.0342 = 4.1 \times 10^3 \text{ [帕]}$$

$$P_{O_2} = 1.2 \times 10^5 \times 0.0638 = 7.66 \times 10^3 \text{ [帕]}$$

$$P_{N_2} = 1.2 \times 10^5 \times 0.8223 = 9.87 \times 10^4 \text{ [帕]}$$

所以平衡常数：

$$K_p = \frac{P_{SO_3}}{P_{SO_2} \cdot P_{O_2}^{0.5}} = \frac{9.56 \times 10^3}{4.1 \times 10^3 \times \sqrt{7.66 \times 10^3}} \\ = 0.85 \times 10^{-2} \text{ [帕}^{-0.5}\text{]}$$

答：平衡常数为 0.85×10^{-2} [帕^{-0.5}]。

二、应用平衡常数进行有关计算

1. 计算离解度

离解度是指某一气相物质在一定条件下解离后的物质与解离前物质之比。

例 6-11 求在 1 [大气压]、25 [°C] 时 N_2O_4 分解成 NO_2 的离解度。(查得 $K_p = 0.141$)

解 反应式： $N_2O_4 \rightleftharpoons 2NO_2$

设 α 为离解度，取 N_2O_4 为 1 [公斤分子]，则 $(1-\alpha)$ 为未离解的 N_2O_4 ， 2α 为离解后生成的 NO_2 。离解后气体总的分子数为：

$$(1-\alpha) + 2\alpha = 1 + \alpha$$

设总压为 P ，则平衡时各组分分压为：

$$P_{\text{N}_2\text{O}_4} = P \left(\frac{1-a}{1+a} \right)$$

$$P_{\text{NO}_2} = P \left(\frac{2a}{1+a} \right)$$

根据反应方程，离解平衡常数 $K_p = \frac{P_{\text{NO}_2^2}}{P_{\text{N}_2\text{O}_4}}$

所以

$$K_p = \frac{P^2 \left(\frac{2a}{1+a} \right)^2}{P \left(\frac{1-a}{1+a} \right)} = \frac{4a^2 P}{1-a^2}$$

$$= 0.141$$

解得： $a = 0.1846$

答：离解度为18.46%。

例 6-12 将0.04〔摩尔〕 PCl_5 在含有0.2〔摩尔〕 Cl_2 气的容器中分解，分解温度为250〔℃〕，平衡时气体总压力为2〔大气压〕，求该条件下 PCl_5 的离解度。（已知250℃时 $K_p = 1.78$ ）

解 反应式 $\text{PCl}_5 \rightleftharpoons \text{PCl}_3 + \text{Cl}_2$

设离解达平衡时 PCl_3 为 x 〔摩尔〕，则平衡时各组分摩尔数为：

$$\text{PCl}_5 = 0.04 - x$$

$$\text{PCl}_3 = x$$

$$\text{Cl}_2 = 0.2 + x$$

$$\text{总摩尔数} = (0.04 - x) + x + (0.2 + x) = 0.24 + x$$

各组分在平衡时的分压（设总压为 P ）：

$$P_{\text{PCl}_5} = P \frac{0.04 - x}{0.24 + x}$$

$$P_{\text{PCl}_3} = P \frac{x}{0.24 + x}$$

$$P_{\text{Cl}_2} = P \frac{0.2 + x}{0.24 + x}$$

所以 $K_P = \frac{P_{\text{PCl}_3} \cdot P_{\text{Cl}_2}}{P_{\text{PCl}_5}} =$

$$\frac{\left[\left(\frac{x}{0.24 + x} \right) P \right] \left[\left(\frac{0.2 + x}{0.24 + x} \right) P \right]}{\left[\left(\frac{0.04 - x}{0.24 + x} \right) P \right]} = \frac{2x(0.2 + x)}{(0.04 - x)(0.24 + x)} = 1.78$$

解得: $x = 0.0205$

根据离解度的定义, 则离解度为:

$$\alpha = \frac{0.0205}{0.04} = 0.512 \quad \text{或} \quad 51.2\%$$

答: PCl_5 的离解度为 51.2%。

2. 计算平衡转化率及平衡组成

某反应组分的平衡转化率是指当反应达平衡时, 该反应组分反应掉的量 (摩尔数) 与反应前的量 (摩尔数) 之比。平衡组成是指反应达平衡时混合物中各组分的摩尔数。

例 6-13 已知煤气发生炉中, 在 $P=1$ [大气压], $t=986$ [°C] 时进行一氧化碳的转化反应, 其反应如下: $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$, 发生炉中原始气体混合物的组成为: CO_2 : 12%, H_2 : 1%, CO : 10%, H_2O : 15%, N_2 : 62%。求反应达平衡时的 CO 平衡转化率及气体的平衡组成。(已知 986°C 时

$$K_p = 0.623)$$

解 设 α 为 CO 平衡转化率, 取反应气体的体积为 100 [摩尔], 则达平衡时各组分的摩尔数为:

$$\text{CO} = 10 - \alpha, \quad \text{H}_2\text{O} = 15 - \alpha, \quad \text{CO}_2 = 12 + \alpha,$$

$$\text{H}_2 = 1 + \alpha, \quad \text{N}_2 = 62.$$

各组分分压为:

$$P_{\text{CO}} = P \left(\frac{10 - \alpha}{100} \right), \quad P_{\text{H}_2\text{O}} = P \left(\frac{15 - \alpha}{100} \right),$$

$$P_{\text{CO}_2} = P \left(\frac{12 + \alpha}{100} \right), \quad P_{\text{H}_2} = P \left(\frac{1 + \alpha}{100} \right).$$

所以

$$\begin{aligned} K_p &= \frac{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{P \left(\frac{12 + \alpha}{100} \right) \cdot P \left(\frac{1 + \alpha}{100} \right)}{P \left(\frac{10 - \alpha}{100} \right) \cdot P \left(\frac{15 - \alpha}{100} \right)} \\ &= \frac{(12 + \alpha)(1 + \alpha)}{(10 - \alpha)(15 - \alpha)} = 0.623 \end{aligned}$$

解之得: $\alpha = 2.75\%$

由此得平衡组成为:

$$\text{CO} = (10 - 2.75)\% = 7.25\%$$

$$\text{H}_2\text{O} = (15 - 2.75)\% = 12.25\%$$

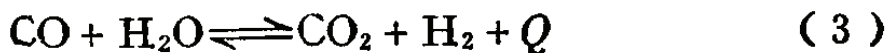
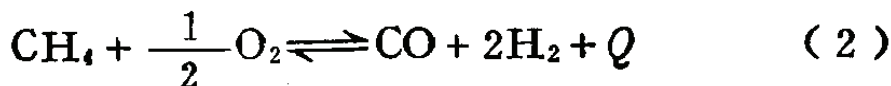
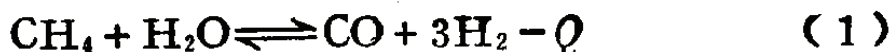
$$\text{CO}_2 = (12 + 2.75)\% = 14.25\%$$

$$\text{H}_2 = (1 + 2.75)\% = 3.75\%$$

$$\text{N}_2 = 62\%$$

例 6-14 已知用于合成甲醇的原料有甲烷、水蒸汽、二氧化碳和氧气, 在原料气体混合物中各组分间的体积比 $\text{CH}_4 : \text{H}_2\text{O} : \text{CO}_2 : \text{O}_2$ 等于 1:0.7:0.3:0.6。转化温度 1200 [°K], 转化器中压力为 1 [大气压]。求甲烷转化气的平衡组成。

解 甲烷转化反应:



查得在1200[°K]时,

$$K_{P_1} = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^3}{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} = 2.47 \times 10^3$$

$$K_{P_2} = \frac{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2}^2}{p_{\text{CH}_4} \cdot p_{\text{O}_2}^{0.5}} = 1.957 \times 10^{11}$$

$$K_{P_3} = \frac{p_{\text{CO}_2} \cdot p_{\text{H}_2}}{p_{\text{CO}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}}} = 0.697$$

由平衡常数知, K_{P_2} 数值比较大, 可认为 O_2 的平衡浓度很小。

设 CO 的转化率用 α 表示, CH_4 的转化率用 β 表示。取 1 [千摩尔] CH_4 为基准。

用 (1) 式及 (3) 式的反应写出反应达平衡时转化气体的摩尔数 (千摩尔表示)。

$$\text{CH}_4: 1 - \beta; \quad \text{CO}: \beta - \alpha; \quad \text{CO}_2: 0.3 + \alpha;$$

$$\text{H}_2: 3\beta + \alpha - 2 \times 0.6; \quad \text{H}_2\text{O}: 0.7 - \alpha - \beta + 2 \times 0.6$$

总的千摩尔数为: $2 + 2\beta$

因为总压等于 1 [大气压], 所以各组分分压为:

$$p_{\text{CH}_4} = \frac{1 - \beta}{2 + 2\beta}, \quad p_{\text{CO}} = \frac{\beta - \alpha}{2 + 2\beta},$$

$$p_{\text{CO}_2} = \frac{0.3 + \alpha}{2 + 2\beta}, \quad p_{\text{H}_2} = \frac{3\beta + \alpha - 2 \times 0.6}{2 + 2\beta},$$

$$H_2O = \frac{0.7 - \alpha - \beta + 2 \times 0.6}{2 + 2\beta}$$

将各组分分压代入平衡常数公式，得：

$$K_{P_1} = \frac{p_{CO} \cdot p_{H_2}^3}{p_{CH_4} \cdot p_{H_2O}} = \frac{\left[\frac{\beta - \alpha}{2 + 2\beta} \right] \left[\frac{3\beta + \alpha - 2 \times 0.6}{2 + 2\beta} \right]}{\left[\frac{1 - \beta}{2 + 2\beta} \right] \left[\frac{0.7 - \alpha - \beta + 2 \times 0.6}{2 + 2\beta} \right]}$$

$$= \frac{[\beta - \alpha][3\beta + \alpha - 2 \times 0.6]^3}{[1 - \beta][2 + 2\beta]^2[0.7 - \alpha - \beta + 2 \times 0.6]} = 2470$$

$$K_{P_2} = \frac{p_{CO_2} \cdot p_{H_2}}{p_{CO} \cdot p_{H_2O}} = \frac{\left[\frac{0.3 + \alpha}{2 + 2\beta} \right] \left[\frac{3\beta + \alpha - 2 \times 0.6}{2 + 2\beta} \right]}{\left[\frac{\beta - \alpha}{2 + 2\beta} \right] \left[\frac{0.7 - \alpha - \beta + 2 \times 0.6}{2 + 2\beta} \right]}$$

$$= \frac{[0.3 + \alpha][3\beta + \alpha - 2 \times 0.6]}{[\beta - \alpha][0.7 - \alpha - \beta + 2 \times 0.6]} = 0.697$$

联解上述两个方程，解得 $\alpha = 0.0254$ $\beta = 0.998$

由此可得转化气的组成：

| 组成 | 千摩尔 | %体积 |
|-----------------|---|---------|
| CH ₄ | $1 - 0.9998 = 0.0002$ | 0.0065 |
| CO | $0.9998 - 0.0254 = 0.9744$ | 31.18 |
| CO ₂ | $0.3 + 0.0254 = 0.3254$ | 10.4135 |
| H ₂ | $3 \times 0.9998 + 0.0254 - 1.2 = 1.8258$ | 58.40 |
| 总计 | 3.1285 | 100 |

转化气体中的H₂O量：

$$0.7 - 0.0254 - 0.9998 + 2 \times 0.6 = 0.9 \text{ [千摩尔]}$$

第七章 能量衡算

本章介绍的能量衡算是指化工生产过程中对各种能量的转换所进行的计算。在一般的化工生产中，无论其流程、设备以及产品怎样千变万化，其过程不外是物理变化及化学变化。而为了实现这两种变化必然伴随着能量的交换和传递。例如，原料及产品的输送需要消耗功；原料或中间产品需加热到一定温度就要消耗热；产品降温时需取走热量就要与冷的物质换热……等，这些过程都是能量的传递过程。

在任何化工生产中，我们的目的是合理使用能量，千方百计降低能量消耗。为了这一目的，在对生产过程进行物料衡算的基础上进行能量衡算就显得十分重要。

第一节 热力学第一定律

热力学第一定律表达了各种过程热、功和物质本身能量之间相互转化的定量关系，它是进行能量衡算的基础。

一、物质的能量

我们知道，任何物质都是在不断运动着的，而物质的运动形式又是多种多样的，如机械运动、电磁运动、化学变化以及核裂变等，因而也就有与各种形式相应的能量形式，如机械能、电能、磁能、化学能及核能等。所以物质的能量是用来衡量物质运动量的大小。

一般来说，可以将物质的能量分为两类：一类是某一种物质相对于另一种物质的能量，包括位能和动能；另一类是物质

内部含有的能量，称为内能，它包括除了位能和动能以外的一切形式的能量。所以物质的总能量就是位能、动能和内能之和。

位能是与物质间相互作用力有关的能量，动能则是与物质间相对运动有关的能量，因而当物质所处的位置不同、物质运动的速度不同时它所具有的能量也不同。

物质的内能可分为分子级、电子级及原子核级。例如分子运动的动能、分子的转动能、分子的振动能、分子的位能等都是分子级的能量。电子的运动能、电子的转动能等都是电子级的能量。原子核自旋能、原子核结合能等都是原子核级的能量。内能的绝对值是不好测量的，一般都是用内能的变化来表示，符号 $\Delta E_{\text{内}}$ 。

在一般化工生产中（非原子能工业等）所遇到的物质内能的变化多为分子级及电子级（外层电子）的能量变化，因而我们所讨论的内能的变化也是指的这方面能量的变化。

二、热和功——能量交换的两种形式

在讨论能量交换时，我们往往把所研究的对象如某一物质、某一设备、某一流程……等称为“系统”，而不包括在该系统以内的称为“环境”（或“外界”）。研究能量的交换就是指系统与环境而言。一般能量交换的形式有两种——“热”和“功”。

1. 热

当物质间（或系统与环境间）存在有温度差时而传递的能量叫做热。例如炉子烧开水，是由于火焰的温度高于壶内水的温度，它们之间没有物质的交换，但能量却进行了交换，壶内水的能量不断增加，壶外炉火的能量不断减少，这种能量的交换显然是以“热”的形式进行的。在一个传热过程中，热量传递

的多少是与传热过程的途径和方式有关的。

2. 功

当物质间（或系统与环境间）由于压力差、电位差……等的存在而传递的能量叫做功。例如气缸中由于气体的膨胀（压力差存在）推动活塞而对外做功，这叫做膨胀功。还有其它的电功、化学功、表面功等等。

热和功都是能量交换的形式，它们都是在能量交换过程中才出现，所以两者都是与过程密切联系的，过程一结束，热和功都转化为系统的内能。因此，就处于某一状态下的系统来说，我们只能说它含有多少能，而不能说系统含有多少热和功。

三、热力学第一定律的表达形式

实践证明，物质（或系统）尽管以不同形式的能量在千变万化着，而它的总能量（包括损失到环境中的能量）是不变的。假若系统在能量转化过程中有能量损失的话，则是传递到这个系统以外的环境中去了。若用一个公式表示则为：

$$\text{系统能量的变化} + \text{环境能量的变化} = 0 \quad (7-1)$$

这就是热力学第一定律的最基本形式。

假若系统能量的变化以系统的内能、位能和动能的变化来表示，则可以写成：系统能量的变化 $= \Delta E_{\text{内}} + \Delta E_{\text{位}} + \Delta E_{\text{动}}$

$$(7-2)$$

系统与环境之间的能量传递可以由热和功的形式来表示，则可写成：环境能量的变化 $= \pm Q \pm W$

$$(7-3)$$

(7-2) (7-3) 式中：

$\Delta E_{\text{内}}$ ——内能的变化；

$\Delta E_{\text{位}}$ ——位能的变化；

$\Delta E_{\text{动}}$ ——动能的变化；

Q ——热量（规定系统从环境吸热为正）；

W ——功（规定系统对环境作功为正）。

将（7-2）及（7-3）式代入（7-1）后，可写成下式：

$$\Delta E_{\text{内}} + \Delta E_{\text{位}} + \Delta E_{\text{动}} = Q - W \quad (7-4)$$

上式即为热力学第一定律的数学表达式。它说明系统总能量的变化等于系统从环境中吸收的热量减去系统对环境所作的功。

对于连续性的稳定流动系统（大部分化工生产过程都属这类系统），它的能量平衡表达式再作以下进一步地讨论。

对于质量为 m 的物质来讲，连续流过系统时其动能、位能和内能的变化可分别由下面公式表示：

$$\Delta E_{\text{动}} = \Delta \frac{1}{2} m w^2 = \frac{\Delta G w^2}{2g} \quad (7-5)$$

$$\Delta E_{\text{位}} = \Delta m g Z = \Delta G Z \quad (7-6)$$

$$\Delta E_{\text{内}} = \Delta U \quad (7-7)$$

式中 m ——物质的质量；

G ——物质的重量；

g ——重力加速度；

Z ——物质所处高度；

U ——物质的内能。

将（7-5）（7-6）（7-7）式代入到（7-4）式，则

$$\Delta \frac{G w^2}{2g} + \Delta G Z + \Delta U = Q - W \quad (7-8)$$

对于重量为 1 公斤的物质来说， $G = 1$ ，上式变为：

$$\Delta \frac{w^2}{2g} + \Delta Z + \Delta U = Q - W \quad (7-9)$$

图（7-1）表示了一个由换热器与透平机组成的稳定流动

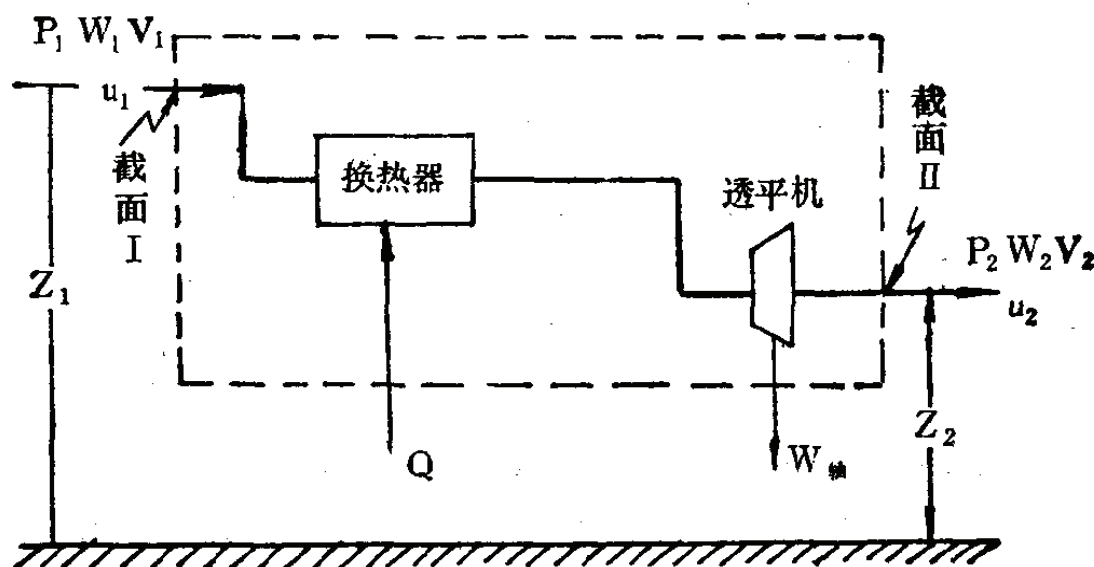


图 7-1 稳定流动过程

过程。

图中截面 I 处为物流的进口，截面 II 处为物流的出口。截面 I 处与 II 处物流所处高度分别为 Z_1 和 Z_2 ，其流速分别为 w_1 和 w_2 ，其内能分别为 U_1 和 U_2 ，此时它的能量变化分别为：

$$\Delta \frac{w^2}{2g} = \frac{w_2^2 - w_1^2}{2g} \quad (7-10)$$

$$\Delta Z = Z_2 - Z_1 \quad (7-11)$$

$$\Delta U = U_2 - U_1 \quad (7-12)$$

系统从外界吸入的热量为 Q 。

系统作的功有两项，一项为透平机所作的功（称为轴功）用 $W_{\text{轴}}$ 表示，另一项为截面 I 及截面 II 处前后物流流动时所交换的功（称为流动功）用 A 表示。（流动功是物流流动时相互推动所交换的功，物流进入截面 I 时是受了后面力的推动，物流流出截面时必须推动它前面的物流，这时都显示出一种做功的能力）。当截面 I 处及截面 II 处物流的压力分别为 P_1 及 P_2 、

物流的比容分别为 V_1 及 V_2 ；I处及II处的截面积分别为 F_1 及 F_2 时，根据 功=力×距离 则

$$\text{进口流动功 } A_1 = -(P_1 F_1) \times \frac{V_1}{F_1} = -P_1 V_1 \quad (7-13)$$

$$\text{出口流动功 } A_2 = (P_2 F_2) \times \frac{V_2}{F_2} = P_2 V_2 \quad (7-14)$$

因此，当1公斤物质稳定通过图(7-1)所示的系统时，系统与环境之间所进行功的交换为轴功和流动功之和，即

$$\begin{aligned} W &= W_{\text{轴}} + A_1 + A_2 = W_{\text{轴}} - P_1 V_1 + P_2 V_2 \\ &= W_{\text{轴}} + \Delta(PV) \end{aligned} \quad (7-15)$$

将(7-15)式代入(7-9)式可得：

$$\Delta \frac{w^2}{2g} + \Delta Z + \Delta U = Q - [W_{\text{轴}} + \Delta(PV)] \quad (7-16)$$

整理后可得：

$$-\Delta \frac{w^2}{2g} + \Delta Z + \Delta U + \Delta(PV) = Q - W_{\text{轴}} \quad (7-17)$$

(7-16)及(7-17)式就是稳定流动系统的第一定律数学表达式。这个式子将对化工生产中的能量衡算十分有用。

四、焓

对于(7-17)式中等式左边的 $\Delta U + \Delta(PV)$ 若用一个符号 ΔH 表示，即令 $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ (7-18)

则(7-17)式可简化为：

$$\Delta \frac{w^2}{2g} + \Delta Z + \Delta H = Q - W_{\text{轴}} \quad (7-19)$$

式中的 H 称为焓， ΔH 为焓的变化。显然

$$H = U + PV \quad (7-20)$$

由上式看出，因为 U 及 PV 都是系统中能量的体现，因而 H

也是一种能量；又由于内能 U 的绝对值不能确定，因而 H 的绝对值也不能确定。此时往往把某一定基准条件下的焓值定为零，所以实际上从手册中查到的焓值并非绝对值，而是一种差值。

对于稳定流动系统，我们只要得到不同状态下物质的焓，即可运用（7-19）式进行各种不同情况下的能量平衡计算。例如下面几种情况。

1. 当稳定流动系统不作轴功（即 $W_{\text{轴}}=0$ ），而且位能及动能相对来说较小而可忽略不计时，此时（7-19）式变为：

$$\Delta H = Q \quad (7-21)$$

例如对无压缩机、泵等而只有换热器、吸收塔、反应器、阀门、管道等的系统。这种系统的特点是系统与环境之间只有热量交换而无功的交换。因而它是稳定流动系统热量衡算的基本关系式。

2. 当系统与环境之间既无轴功交换又无热量交换时，并且位能及动能可以忽略不计，此时（7-19）式变为：

$$\Delta H = 0 \quad (7-22)$$

例如当物流流过绝热的混合器、反应器等或高压物流经过节流阀时，系统焓值的变化等于零。利用该式可以计算上述情况下物流温度的变化。

3. 当系统与环境之间只有轴功交换而无热量交换时，并且位能及动能可以忽略不计，此时（7-19）式变为：

$$\Delta H = -W_{\text{轴}} \quad (7-23)$$

例如当物流流过压缩机、鼓风机、泵等设备的系统，而其热损失忽略不计时，系统前后焓值的变化等于系统轴功的变化。对于散热损失很小的压缩机、鼓风机等设备若知道其进口、出口状态下的焓值，则可计算出该设备的功耗。

例 7-1 利用水泵将常温 (25°C), 常压 (1公斤/厘米^2) 下的水打入压力为 $13\text{[公斤/厘米}^2\text{]}$ (绝压) 的锅炉中, 问每输送一吨水需消耗多少功?

解 假定泵在输送水的过程中与环境无热的交换。利用 (7-23) 式则 $\Delta H = -W_{\text{轴}}$, 又由公式 (7-18) 知 $\Delta H = \Delta U + \Delta(PV)$ 。由于对水来讲可看作不可压缩流体, 压缩过程中可认为 V 不变, 又由于没有热的交换, 水的温度不变, 内能也就不变, 即 $\Delta U = 0$ 。

$$\therefore -W_{\text{轴}} = \Delta H = \Delta U + V\Delta P = 0 + V(P_2 - P_1)$$

查得 $1\text{[公斤/厘米}^2\text{]}$, 25°C 时水的比容 $\bar{v}' = 0.001\text{[米}^3\text{/公斤]}$, 则 1 吨水的体积为 $V = 1\text{[米}^3\text{/吨]}$

$$\therefore -W_{\text{轴}} = 1 \times (13 - 1) \times 10^4 = 12 \times 10^4\text{[公斤-米/吨水]}$$

答: 每输送一吨水需消耗 $12 \times 10^4\text{[公斤-米/的功]}$ 。

第二节 热量衡算

一、热量衡算的原则及步骤

热量平衡是能量平衡的一种特殊形式, 任何系统的能量平衡都是基于能量守恒定律, 对于一个系统来说, 其能量平衡式可以写成:

$$\text{输入能量} - \text{输出能量} = \text{积累能量} \quad (7-24)$$

对于没有能量积累的系统, 则可写成:

$$\text{输入能量} - \text{输出能量} = 0 \quad (7-25)$$

当某一系统中没有功的交换而只有热的交换时, 则上式又可以写成:

$$\text{输入热量} - \text{输出热量} = 0 \quad (7-26)$$

(7-26) 式就是热量平衡计算的基本方程式, 它说明了某一系统总的输入热量必然等于总的输出热量。

在进行热量衡算时，一般可按下列步骤进行：

1. 热量衡算是在物料衡算基础上进行的，在进行热量衡算前必须要有准确的物料衡算作为基础。

2. 画出计算简图，其形式除与物料衡算简图相似的部分外，还要示出各种形式的输入、输出热流，以便计算时参考。如图（7-2）所示。

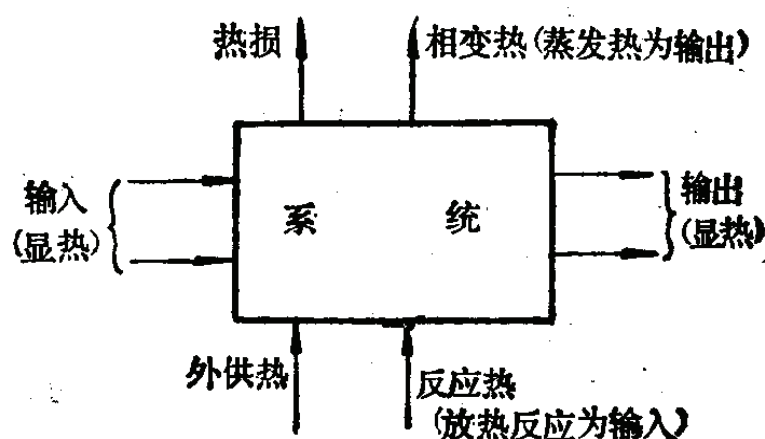


图 7-2 热量衡算系统简图

3. 选定计算基准。物料的计算基准往往与物料衡算时所采用的基准相同，另外还要选好温度基准。一般都选用 0°C 或 25°C 为基准，因为热力学数据多以 0°C 或 25°C 为基准。

4. 列出热量平衡方程式，查出计算中所需的热力学数据（如热容、焓、反应热等），并进行计算。

5. 对于较为复杂的系统，其计算结果应列表表示出，将输入热为一方、输出热为一方，输入热总值与输出热总值应当相等。

一个完整的热量平衡式往往包括以下几项内容：

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 = Q_5 + Q_6 + Q_7 + Q_8 \quad (7-27)$$

(7-27) 式中各项分述如下（若取 0°C 为基准）

1. 所有输入物料所带进的显热以 Q_1 表示。不同物态的显热计算可如下考虑

(1) 物料为气体时

$$Q_1 = n \bar{C}_p t \quad (7-28)$$

$$\text{或} \quad Q_1 = n \Delta H \quad (7-29)$$

式中 n ——气体克分子数;

\bar{C}_p ——气体在 $0^\circ\text{C} \sim t^\circ\text{C}$ 间的恒压平均热容[卡/克分子·度]或[千卡/公斤分子];

t ——气体温度[$^\circ\text{C}$];

ΔH —— $t^\circ\text{C}$ 时气体的焓[卡/克分子]或[千卡/公斤分子]。

(2) 物料为固体或液体时

$$Q_1 = G_1 \bar{C}_1 t \quad (7-30)$$

式中 G_1 ——物料的重量[公斤];

\bar{C}_1 ——物料在 $0^\circ\text{C} \sim t^\circ\text{C}$ 之间的平均比热[卡/克·度]或千卡/公斤·度;

t ——物料的温度[$^\circ\text{C}$]。

2. 所有输入物料所带进的相变潜热, 以 Q_2 表示。

$$Q_2 = G_2 \cdot r \quad (7-31)$$

式中 G_2 ——物料中发生相变化的量[公斤];

r ——相变潜热[千卡/公斤] (冷凝热、凝固热等)。

3. 物料之间产生的化学反应热, 以 Q_3 表示。

可查阅有关手册或进行计算 (参阅下一节)

4. 外界供给系统的热量, 以 Q_4 表示。

以上为系统的输入热量项目, 放在热量平衡方程式的左边。

5. 所有输出物料带走的显热, 以 Q_5 表示。计算方法同 Q_1 。

6. 所有输出物料带走的相变潜热, 以 Q_6 表示。计算方法

同 Q_2 。

7. 物料中含有未完全反应的成份所带走的化学反应热, 以 Q_1 表示。计算方法同 Q_3 。

8. 系统损失到周围环境的热量(热损失), 以 Q_8 表示。该项计算可以按传热方程式计算, 但计算较繁而且不够准确。一般都根据实际经验取总输入热的某一百分数。

为了熟悉上述热量平衡的计算, 下面先对仅有显热或相变潜热或化学反应热的系统进行计算。

二、显热、相变潜热及化学反应热的计算

1. 显热的计算

对于显热的计算可以运用公式(7-28)、(7-29)或(7-30)。对仅有气体的系统来说显热的计算关键是查到该系统中气体在某一状态下的焓值, 或者运用 \bar{C}_p 值进行计算。某些气体的 \bar{C}_p 值由表7-1所示。也可以用有关经验公式计算。

例 7-2 1公斤分子纯的二氧化碳气体通过一蒸汽加热器, 当该气体从25℃被加热到500℃时, 问外部加热蒸汽所消耗的热量是多少?

解 ①画出计算简图, 示出已知条件及未知条件。

②选取温度基准为0℃

③查得 CO_2 在0~25℃下的平均热容 $\bar{C}_{p1}=8.716$ [千卡/公斤分子·度]

查得 CO_2 在0~500℃下的平均热容 $\bar{C}_{p2}=10.68$ [千卡/公斤分子·度]

④热量平衡, 将换热器作为一个系统(用虚线框围住)

$$Q_1 + Q_2 = Q_3 + Q_8$$

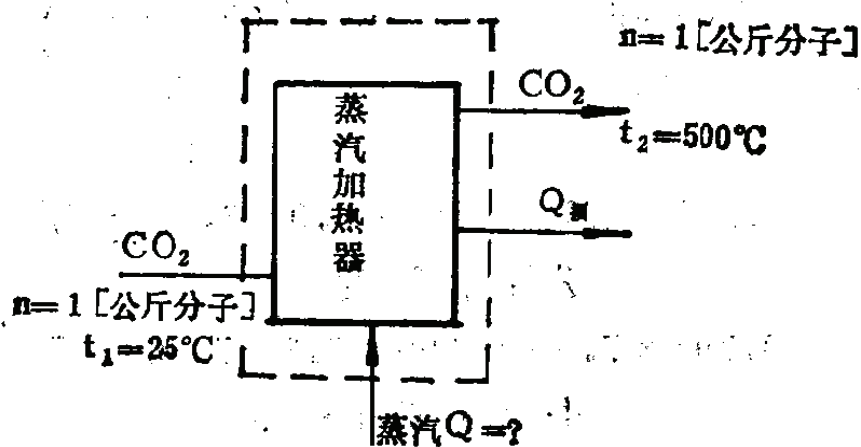
Q_1, Q_3 ——分别为 CO_2 带入和带出系统的热量(显热);

Q_2 —— CO_2 需要吸收的热量(蒸汽提供的热);

表 7-1 某些气体的平均热容(千卡/公斤分子·度)

基准温度: 0℃; 基准压力: 1大气压

| 温度, °C | N ₂ | O ₂ | 空气 | H ₂ | CO | CO ₂ | 水蒸汽 |
|--------|----------------|----------------|-------|----------------|-------|-----------------|-------|
| 0 | 6.959 | 6.989 | 6.946 | 6.838 | 6.960 | 8.595 | 8.001 |
| 18 | 6.960 | 6.998 | 6.949 | 6.858 | 6.961 | 8.706 | 8.009 |
| 25 | 6.960 | 7.002 | 6.949 | 6.864 | 6.962 | 8.718 | 8.012 |
| 100 | 6.965 | 7.057 | 6.965 | 6.926 | 6.973 | 9.122 | 8.061 |
| 200 | 6.985 | 7.154 | 7.001 | 6.955 | 7.050 | 9.590 | 8.150 |
| 300 | 7.023 | 7.275 | 7.054 | 6.967 | 7.057 | 10.003 | 8.258 |
| 400 | 7.075 | 7.380 | 7.118 | 6.983 | 7.120 | 10.360 | 8.377 |
| 500 | 7.138 | 7.489 | 7.180 | 6.998 | 7.196 | 10.680 | 8.507 |
| 600 | 7.207 | 7.591 | 7.266 | 7.015 | 7.273 | 10.965 | 8.644 |
| 700 | 7.277 | 7.684 | 7.340 | 7.036 | 7.351 | 11.221 | 8.785 |
| 800 | 7.350 | 7.768 | 7.414 | 7.062 | 7.428 | 11.451 | 8.928 |
| 900 | 7.420 | 7.845 | 7.485 | 7.093 | 7.501 | 11.680 | 9.070 |
| 1000 | 7.482 | 7.916 | 7.549 | 7.128 | 7.570 | 11.850 | 9.210 |
| 1100 | 7.551 | 7.980 | 7.616 | 7.165 | 7.635 | 12.020 | 9.348 |
| 1200 | 7.610 | 8.039 | 7.674 | 7.205 | 7.688 | 12.170 | 9.482 |
| 1300 | 7.665 | 8.094 | 7.729 | 7.227 | 7.752 | 12.320 | 9.613 |
| 1400 | 7.718 | 8.146 | 7.781 | 7.260 | 7.805 | 12.440 | 9.740 |
| 1500 | 7.769 | 8.192 | 7.830 | 7.296 | 7.855 | 12.560 | 9.860 |



例 7-2 附图

$Q_{\text{损}}$ ——换热器向外的热损失（本例忽略不计）。

$$Q_1 = n \bar{C}_{p1} t_1 = 1 \times 8.716 \times 25 = 217.9 \text{ [千卡]}$$

$$Q_2 = n \bar{C}_{p2} t_2 = 1 \times 10.68 \times 500 = 5340 \text{ [千卡]}$$

$$\therefore Q_2 = Q_3 - Q_1 + Q_{\text{损}} = 5340 - 217.9 + 0 = 5122.1 \text{ [千卡]}$$

答：每公斤分子二氧化碳所吸收的热量为5122.1[千卡]

对于比较简单的热量衡算也可以不必画出计算简图。

一般化工生产中的流体往往是混合物，这时 \bar{C}_p 的求法可用下式：

$$\bar{C}_p = x_1 \bar{C}_{p1} + x_2 \bar{C}_{p2} + \dots \dots x_i \bar{C}_{pi} \quad (7-32)$$

式中 $x_1, x_2, \dots \dots x_i$ ——为混合物中1, 2, $\dots \dots i$ 组分的分子分数。

$\bar{C}_{p1}, \bar{C}_{p2}, \dots \dots \bar{C}_{pi}$ ——为混合物中1, 2, $\dots \dots i$ 组分的平均分子恒压热容。

例 7-3 温度为300℃下的热空气，通过一个热量回收器后，温度降至50℃，求每公斤分子热空气可回收多少热量？

解 选取温度基准：0℃ 已知空气中含 N_2 为79.1%，含 O_2 为20.9%（其他成分忽略）

查得热容数据为：（千卡/公斤分子·度）

| | $\bar{C}_p(0 \sim 50^\circ\text{C})$ | $\bar{C}_p(0 \sim 300^\circ\text{C})$ |
|-------|--------------------------------------|---------------------------------------|
| N_2 | 6.9 | 7.0 |
| O_2 | 6.9 | 7.3 |

$$\bar{C}_{p1} = 0.791 \times 6.9 + 0.209 \times 6.9 = 6.9 \text{ [千卡/公斤分子·度]}$$

$$\bar{C}_{p2} = 0.791 \times 7.0 + 0.209 \times 7.3 = 7.063 \text{ [千卡/公斤分子·度]}$$

$$\therefore Q = n(\bar{C}_{p2} t_2 - \bar{C}_{p1} t_1) = 1 \times (7.063 \times 300 - 6.9 \times 50) = 1773.9 \text{ [千卡]}$$

答：每公斤分子热空气可回收的热量为1773.9〔千卡〕

2. 相变潜热

当物质发生相变时放出或吸收的热称为相变潜热。

如液相蒸发为汽相（或汽相冷凝为液相）称为蒸发潜热（或冷凝潜热）；液相凝固变为固相（或固相熔化为液相）称为凝固潜热（或熔化潜热）；固相升华变为气相（或气相凝华为固相）称为升华潜热。另外还有固相晶体变化时的相变潜热等。

有相变潜热的热量衡算可用下式计算。

$$Q_{\text{相}} = G \cdot r \quad (7-33)$$

式中 G ——物料中发生相变化的量〔公斤〕，

r ——相变潜热〔千卡/公斤〕。

几种物质相变潜热的数据由表7-2所示

表 7-2 某些物质的相变潜热(千卡/公斤)

| 物 质 | 汽化潜热 | 熔化潜热 | 比 热 |
|------|-------|------|------|
| 水 | 539.4 | 79.4 | 1.00 |
| 二硫化碳 | 84.1 | 13.7 | 0.24 |
| 硫酸 | 122.0 | 26.0 | 0.34 |
| 甲醇 | 263.0 | 23.6 | 0.56 |
| 乙醇 | 216.4 | 23.9 | 0.68 |
| 乙酸 | 97.0 | 46.3 | 0.50 |
| 苯 | 94.0 | 30.0 | 0.41 |

例 7-4 将100公斤冰从0℃加热到15℃的水需要多少热量？

解 因为由冰到水之间变化时有熔化潜热，因此所需热量应当是从0℃加热到15℃时的显热与0℃的冰变为水时的熔化潜热之和。

$$\text{即 } Q = GC(t_2 - t_1) + G \cdot r = G[C(t_2 - t_1) + r]$$

查得水的比热 $C=1$ [千卡/公斤], 熔化热 $r=79.4$ [千卡/公斤]

$$\therefore Q=100[15-0+79.4]=9440 \text{ [千卡]}$$

答: 需要 9440 [千卡] 的热量

表 7-3 某些气体的焓 (千卡/公斤分子)

| 基准温度: 0°C | | | | | | | |
|-----------|----------------|----------------|-------|----------------|-------|-----------------|-------|
| 温度 °K | N ₂ | O ₂ | 空气 | H ₂ | CO | CO ₂ | 水蒸汽 |
| 273 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 291 | 125.3 | 126.0 | 125.1 | 123.4 | 125.5 | 156.7 | 144.2 |
| 298 | 174.0 | 175.0 | 173.7 | 171.6 | 174.1 | 217.9 | 200.3 |
| 300 | 187.9 | 189.0 | 187.6 | 182.5 | 188.0 | 235.7 | 216.4 |
| 400 | 883.2 | 896.9 | 883.6 | 873.6 | 884.2 | 1172 | 1024 |
| 500 | 1588 | 1628 | 1592 | 1575 | 1590 | 2200 | 1853 |
| 600 | 2301 | 2383 | 2312 | 2275 | 2310 | 3300 | 2707 |
| 700 | 3024 | 3161 | 3044 | 2978 | 3047 | 4459 | 3589 |
| 800 | 3766 | 3959 | 3795 | 3684 | 3800 | 5667 | 4499 |
| 900 | 4532 | 4773 | 4569 | 4394 | 4571 | 6916 | 5440 |
| 1000 | 5299 | 5601 | 5346 | 5112 | 5357 | 8200 | 6411 |
| 1100 | 6088 | 6439 | 6142 | 5838 | 6157 | 9513 | 7412 |
| 1200 | 6888 | 7288 | 6950 | 6575 | 6968 | 10852 | 8440 |
| 1300 | 7700 | 8145 | 7768 | 7320 | 7790 | 12211 | 9494 |
| 1400 | 8518 | 9009 | 8593 | 8076 | 8621 | 13590 | 10573 |
| 1500 | 9356 | 9880 | 9434 | 8842 | 9459 | 14980 | 11675 |
| 1750 | 11458 | 12083 | 11550 | 10821 | 11582 | 18510 | 14520 |
| 2000 | 13600 | 14320 | 13700 | 12830 | 13740 | 22100 | 17480 |
| 2250 | 15770 | 16600 | 15880 | 14900 | 15910 | 25750 | 20520 |
| 2500 | 17940 | 18910 | 18080 | 17020 | 18110 | 29440 | 23630 |
| 2750 | 20140 | 21250 | 20300 | 19190 | 20320 | 33150 | 26790 |
| 3000 | 22350 | 23620 | 22530 | 21380 | 22530 | 36890 | 30000 |
| 3500 | 26800 | 28450 | 27040 | 25820 | 27000 | 44430 | 36520 |
| 4000 | 31280 | 33380 | 31590 | 30480 | 31500 | 52050 | 43120 |

在计算物质的显热与相变潜热时也可以直接用物质所处状态的焓值来计算。

某些气体的焓值见表7-3。

例 7-5 一公斤分子氢气由18℃升至1127℃时所需要的热量是多少？

解 (1) 由表7-3查得氢气在18℃及1127℃时的焓值分别为123.4及8076〔千卡/公斤分子〕。

运用(7-29)式可以算得：

$$Q = n\Delta H = 1 \times (8076 - 123.4) = 7952.6 \text{〔千卡〕}$$

(2) 由表7-1查得氢气18℃及1127℃时平均热容分别为6.858及7.17〔千卡/公斤分子〕(1127℃时的平均热容可用内插法求得)。

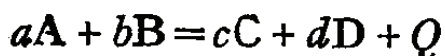
运用(7-28)式可以算得：

$$\begin{aligned} Q &= n[\bar{C}_{p2}t_2 - \bar{C}_{p1}t_1] = 1 \times [7.17 \times 1127 - 6.858 \times 18] \\ &= 7957.15 \text{〔千卡〕} \end{aligned}$$

上述两种计算结果基本上是一致的。

3. 化学反应热

化学反应热是指当物质间在等温条件下发生化学反应时所吸收和放出的热量。在化工生产中，对于有化学反应的过程来说，总是伴随有化学反应热的产生。大多数的化工生产是在等压下进行（或者可以看作为等压），因此一般所讨论的反应热都指等压反应热。可用 Q 表示，也可用 ΔH 表示。在写化学方程式时，常常写作为：



式中的 Q 代表该反应的反应热。注意在 Q 前面为“+”号，表示该反应为放热。有时也可写成下式：



式中的 ΔH 也代表该反应的反应热。注意在 ΔH 前面为“-”号表示该反应为放热。

例如, $C + O_2 = CO_2 + 97.81$ [千卡]

即 $Q = 97.81$ [千卡] 或 $\Delta H = -97.81$ [千卡]

一般用上述形式所表示的反应热多是指 1[大气压], 25℃ 条件下的反应热, 称为标准反应热。

(1) 标准反应热的计算

某些化学反应的标准反应热可以从有关手册中查得。也可以用标准生成热及标准燃烧热计算某些反应的反应热。

表 7-4 某些物质的标准生成热和标准燃烧热

| 基准压力: 1大气压; 基准温度: 25℃ | | | | |
|-----------------------|----------------------------------|------|-----------------------------|-----------------------------|
| 物 质 | | 聚集状态 | $\Delta H^\circ_{\text{生}}$ | $\Delta H^\circ_{\text{燃}}$ |
| 名 称 | 化学式 | | (千卡/公斤分子) | (千卡/公斤分子) |
| 一氧化碳 | CO | 气 | -26412 | -67640 |
| 二氧化碳 | CO ₂ | 气 | -94052 | 0 |
| 二氧化硫 | SO ₂ | 气 | -70940 | — |
| 三氧化硫 | SO ₃ | 气 | -94930 | 0 |
| 硫化氢 | H ₂ S | 气 | -4880 | -138380 |
| 氢 | H ₂ | 气 | 0 | -68317 |
| 甲烷 | CH ₄ | 气 | -17889 | -212790 |
| 乙烷 | C ₂ H ₆ | 气 | -20236 | -372820 |
| 乙炔 | C ₂ H ₂ | 气 | 54194 | -310620 |
| 氨 | NH ₃ | 气 | -11040 | — |
| 氯化氢 | HCl | 气 | -21890 | — |
| 水蒸汽 | H ₂ O | 气 | -57800 | — |
| 水 | H ₂ O | 液 | -68317 | 0 |
| 甲醇 | C ₂ H ₅ OH | 液 | -57920 | -173670 |
| 乙醇 | C ₂ H ₅ OH | 液 | -66356 | -326660 |
| 石墨 | C | 固 | 0 | -94250 |

①由标准生成热计算

在1大气压，25℃条件下由组成化合物的稳定单质反应生成1克分子该化合物时的反应热称为该化合物的标准生成热。用 $\Delta H_{\text{生}}^{\circ}$ 表示。某些物质的标准生成热列于表(7-4)中。

某些化学反应的标准生成热可以由该化学反应产物的标准生成热与反应物的标准生成热之差来求得。可用公式表示为

$$\Delta H_{\text{反应}}^{\circ} = \Sigma(\Delta H_{\text{生}}^{\circ})_{\text{产物}} - \Sigma(\Delta H_{\text{生}}^{\circ})_{\text{反应物}} \quad (7-34)$$

例 7-6 计算甲烷氧化反应的标准反应热

反应式： $\text{CH}_4(\text{气}) + 2\text{O}_2(\text{气}) = \text{CO}_2(\text{气}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{气})$

基准：一克分子甲烷，一大气压，25℃。

由表7-4可查得各化合物的标准生成热如下：

| | | | |
|--|---------------|---------------|----------------------|
| 物质 (气态) | CH_4 | CO_2 | H_2O |
| $\Delta H_{\text{生}}^{\circ}$ (千卡/克分子) | -17.890 | -94.05 | -57.8 |

由(7-34)式： $\Delta H_{\text{反应}}^{\circ} = [1 \times (-94.05) + 2 \times (-57.8)] - [1 \times (-17.89)] = -191.76$ [千卡]

答：一克分子甲烷氧化的标准反应热为-191.76 [千卡]

②由标准燃烧热计算

在1大气压、25℃条件下，1克分子物质与氧完全燃烧生成 CO_2 (气) 和 H_2O (液) 时的反应热称为该物质的标准燃烧热。以 $\Delta H_{\text{燃}}^{\circ}$ 表示。

这一类反应的特点是，某一物质完全与氧反应生成相应的氧化产物。如： $\text{CH}_4(\text{气}) + 2\text{O}_2(\text{气}) = \text{CO}_2(\text{气}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{液})$

$$(\Delta H_{\text{燃}}^{\circ})_{\text{CH}_4} = -212.798 \text{ 千卡}$$

上述反应中甲烷完全氧化之后生成的是液态 H_2O 。而例7-6中甲烷的标准反应热计算中，其反应之后生成的是气态 H_2O 。

某些化学反应的标准反应热可以由产物的标准燃烧热与反

应物的标准燃烧热之差来求得，公式为

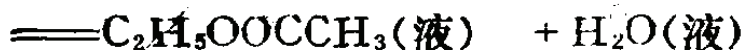
$$\Delta H_{\text{反应}}^{\circ} = -[\Sigma(\Delta H_{\text{燃烧}}^{\circ})_{\text{产物}} - \Sigma(\Delta H_{\text{燃烧}}^{\circ})_{\text{反应物}}] \quad (7-35)$$

例 7-7 用乙醇与醋酸反应生成醋酸乙酯的标准反应热是多少？

解 反应式 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{液}) + \text{CH}_3\text{COOH}(\text{液})$

乙醇

醋酸



醋酸乙酯

水

基准：1 克分子乙醇，1 大气压，25℃

查得下列物质的标准燃烧热为

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{液})$ $\text{CH}_3\text{COOH}(\text{液})$ $\text{C}_2\text{H}_5\text{OOCCH}_3(\text{液})$

-326.7

-208.34

-538.75

$\text{H}_2\text{O}(\text{液})$

0

利用公式 (7-35) 可得

$$\Delta H_{\text{反应}}^{\circ} = -[-538.75 - (-326.7 - 208.34)]$$

$$= 3.72 \text{ 千卡/克分子}$$

答：1 克分子乙醇的标准反应热为 3.72 千卡。

(2) 与标准状态不同的温度下反应热的计算

化工生产中的化学反应大多数不是在 25℃ 下进行，这时的反应热的计算可以根据下式进行

$$\Delta H_{\text{反应}}^T = \Delta H_{\text{反应}}^{\circ} + \Delta H_{\text{产物}} - \Delta H_{\text{反应物}} \quad (7-36)$$

式中 $\Delta H_{\text{反应}}^T$ —— T ℃ 时的反应热；

$\Delta H_{\text{反应}}^{\circ}$ —— 标准反应热；

$\Delta H_{\text{产物}}$ —— 产物由基准温度升高到反应温度时的焓变化；

$\Delta H_{\text{反应物}}$ —— 反应物由基准温度升高到反应温度时的焓变化。

例 7-8 求反应 $\text{CO}_2 + 4\text{H}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_4$ 在 500°C 时的反应热。

解 基准 1 克分子 $\text{CO}_2(\text{气})$

① 求 1 克分子 CO_2 反应后的标准反应热

查得标准生成热为

| | $\text{CO}_2(\text{气})$ | $\text{H}_2(\text{气})$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{气})$ | $\text{CH}_4(\text{气})$ |
|------------------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| $\Delta H_{\text{生成}}^\circ$ | -94.052 | 0 | -57.798 | -17.889 |
| (千卡/克分子) | | | | |

$$\Delta H_{\text{反应}}^\circ = [-17.889 - 2 \times 57.798] - [4 \times 0 - 94.052]$$

$$= -39.433 \text{ [千卡/克分子]}$$

② 反应物与产物由 25°C 升高到 500°C 时的显热

查得各气体组分在 $25^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 下的平均恒压热容

| | $\text{CO}_2(\text{气})$ | $\text{H}_2(\text{气})$ | $\text{H}_2\text{O}(\text{气})$ | $\text{CH}_4(\text{气})$ |
|--|-------------------------|------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| $\bar{C}_{\text{P}25-500^\circ\text{C}}$ | 10.78 | 7.00 | 8.54 | 11.65 |
| (千卡/公斤分子) | | | | |

$$\Delta H_{\text{反应物}} = [1 \times 10.78 + 4 \times 7][500 - 25]$$

$$= 18420 \text{ [千卡/公斤分子]} = 18.42 \text{ [千卡/克分子]}$$

$$\Delta H_{\text{产物}} = [1 \times 8.54 + 2 \times 11.65][500 - 25]$$

$$= 15124 \text{ [千卡/公斤分子]} = 15.124 \text{ [千卡/克分子]}$$

代入式(7-36)

则

$$\Delta H_{\text{反应}}^T = \Delta H_{\text{反应}}^\circ + \Delta H_{\text{产物}} - \Delta H_{\text{反应物}}$$

$$= -39.433 + 15.124 - 18.42$$

$$= -42.729 \text{ [千卡/克分子]}$$

答: 1 克分子 CO_2 在 500°C 下的反应热为 -42.729 千卡

三、热量衡算实例

例 7-9 由例6-5物料衡算结果, 求算该锅炉的热效率
由例6-5计算结果为:

| 输 入 | | 输 出 | |
|--------------|---------|---------------------------|---------|
| 名 称 | 数量 (公斤) | 名 称 | 数量 (公斤) |
| 煤 | 100 | 炉 渣 | 21.3 |
| 空气 (20℃) 中含: | | 烟道气[45公斤分子]含: | |
| 干空气44.65公斤分子 | 1287.7 | CO ₂ 11.66% | 230.87 |
| 水蒸汽0.536公斤分子 | 9.65 | CO 0.04% | 0.504 |
| | | O ₂ 6.52% | 93.89 |
| | | N ₂ 81.78% | 1030.4 |
| | | H ₂ O 2.88公斤分子 | 51.84 |

其他已知条件

①煤的高热值为6500[千卡/公斤] (注: 高热值为包含水蒸汽冷凝热在内的热值)

②炉渣平均温度为125℃

在0~125℃间的平均比热为0.23[千卡/公斤]

③烟道气平均温度250℃

④每小时锅炉损失于周围环境的热损失量为40000 [千卡]

解 基准温度 0℃

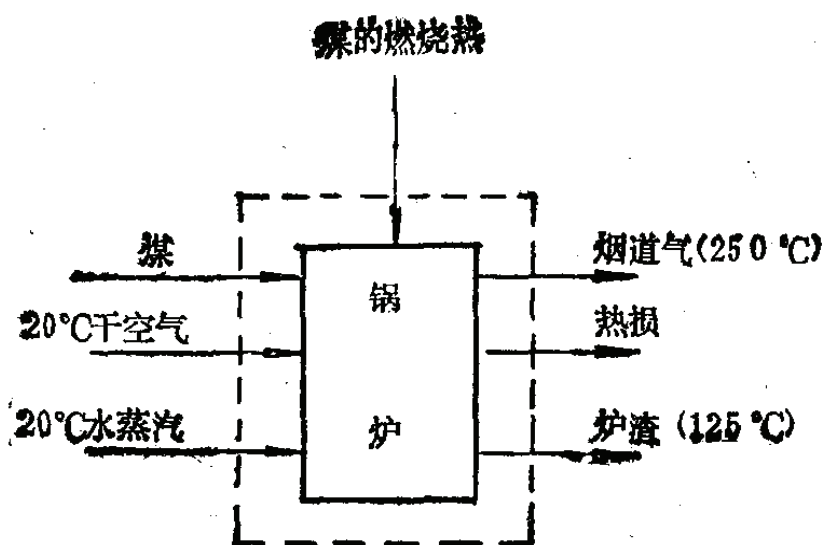
1. 计算简图

2. 热平衡计算 (以锅炉作为计算系统)

热量输入项:

①20℃空气带入的显热 Q_1

查20℃下空气的焓为137[千卡/公斤分子], 20℃下水蒸汽的焓为158[千卡/公斤分子]



例 7-9 附图

$$\therefore Q_1 = 44.65 \times 137 + 0.536 \times 158 = 6201.74 \text{ [千卡]}$$

②空气中水蒸汽带入的蒸发热 Q_2

$$Q_2 = 0.536 \times 18 \times 595 = 5740.56 \text{ [千卡]}$$

(595为0°C时水的蒸发潜热, 千卡/公斤)

③煤的燃烧热 Q_3

$$Q_3 = 100 \times 6500 = 650000 \text{ [千卡]}$$

$$\text{总输入热量 } Q_{\text{入}} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 6201.74 + 5740.56 + 650000 = 661942.3 \text{ [千卡]}$$

热量输出项:

④炉渣带走显热 Q_4

$$Q_4 = 21.3 \times 0.23 \times 125 = 612.38 \text{ [千卡]}$$

⑤炉渣中未燃尽之碳带走的燃烧热 Q_5

$$Q_5 = \frac{21.3 \times 0.126}{12} \times 97000 = 21694 \text{ [千卡]}$$

(0.126为炉渣中含碳量; 97000为每公斤碳原子的燃烧热,

千卡)

⑥烟道气带走的显热 Q_6

| 组 成 | 公斤分子 | *250℃下焓[千卡/公斤分子] | $n \times \Delta H$ |
|---------------------|------------------------------|------------------|---------------------|
| CO ₂ | $45 \times 0.1166 = 5.247$ | 2453 | 12870.89 |
| CO | $45 \times 0.0004 = 0.018$ | 1755.6 | 31.6 |
| O ₂ | $45 \times 0.00652 = 0.2934$ | 1801.65 | 528.6 |
| N ₂ | $45 \times 0.8178 = 36.8$ | 1752 | 64473.23 |
| H ₂ O(气) | 2.88 | 2049.42 | 5902.33 |
| 总 计 | | | 83806.652 |

* 250℃下焓值可查表 (7-3), 用内插法求得。

$$\therefore Q_6 = 83806.652 \text{ [千卡]}$$

⑦烟道气中水蒸汽带走的蒸发热 Q_7

$$Q_7 = 2.88 \times 18 \times 595 = 30844.8 \text{ [千卡]}$$

⑧烟道气中CO带走的燃烧热 Q_8

$$Q_8 = 45 \times 0.0004 \times 67640 = 1217.52 \text{ [千卡]}$$

(67640为每公斤分子CO之燃烧热)

⑨锅炉热损失 Q_9

根据经验数值取为40000[千卡]

⑩锅炉得到的热量 Q_{10} (未知)

$$\text{总输出热量 } Q_{\text{出}} = Q_4 + Q_5 + Q_6 + Q_7 + Q_8 + Q_9 + Q_{10}$$

$$Q_{\text{出}} = 612.38 + 21694 + 83806.652 + 30844.8 + 1217.52$$

$$+ 40000 + Q_{10} = 178175.352 + Q_{10}$$

总输入热量 = 总输出热量

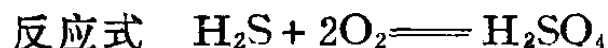
$$661942.3 = 178175.352 + Q_{10}$$

$$\therefore Q_{10} = 661942.3 - 178175.352 = 483767 \text{ [千卡]}$$

$$\text{锅炉的热效率} = \frac{\text{锅炉实际得到的热}}{\text{输入锅炉的总热量}} = \frac{483767}{661942.3} = 73\%$$

例 7-10 某硫酸厂每小时生产无水硫酸10〔吨〕。原料气体中含有90% H_2S ，5% H_2O 及5% N_2 (体积)。空气送入量为 每米³气体送入10米³空气(以干空气计)，空气中含水量为 1%(体积)。空气和硫化氢的温度为20℃，燃烧气出口温度为1100℃，试作出硫化氢燃烧后的热量平衡计算。

解 1. 先作出物料平衡。取 1 小时为基准



①每小时需要90% H_2S 的实际消耗量

每小时需100% H_2S 的理论耗量为

$$10000/98 \times 22.4 = 2285.7 [\text{米}^3]$$

考虑生产中 H_2S 的损失约5%，所以实际消耗量为

$$2285.7 / (0.9 \times 0.95) = 2673.3 [\text{米}^3]$$

②送入燃烧炉的干空气量

$$2673.3 \times 10 = 26733 [\text{米}^3]$$

③随空气带入水蒸汽量

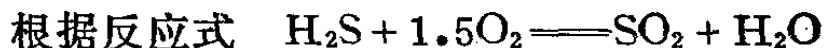
$$26733 / 0.99 \times 0.01 = 270 [\text{米}^3]$$

④随空气带入的 O_2 和 N_2

$$\text{O}_2 \quad 26733 \times 0.21 = 5614 [\text{米}^3]$$

$$\text{N}_2 \quad 26733 \times 0.79 = 21119 [\text{米}^3]$$

⑤ H_2S 燃烧时实际消耗的氧量



$$2673.3 \times 0.9 \times 1.5 = 3609 [\text{米}^3]$$

⑥ H_2S 燃烧反应生成的 SO_2 或 H_2O 量

$$2673.3 \times 0.9 = 2406 [\text{米}^3]$$

⑦燃烧后气体量及组成

| 组 分 | 气 体 量 (米 ³) | 组成 (体积%) |
|------------------|---|----------|
| SO ₂ | 2406 | 8.45 |
| O ₂ | 5614 - 3609 = 2005 | 7.04 |
| H ₂ O | 2406 + 270 + (2673.3 × 0.05) = 2809.67 | 9.86 |
| | 21119 + (2673.3 × 0.05) = 21252.67 | 74.65 |
| 总 计 | 28473.37 | 100.00 |

⑧物料平衡表

| 输 入 | | | 输 出 | | |
|------------------|---------------------------|---------|------------------|----------------|---------|
| 组 分 | 米 ³ | 公 斤 | 组 分 | 米 ³ | 公 斤 |
| H ₂ S | 2406 | 3652 | SO ₂ | 2406 | 6874.3 |
| H ₂ O | 133.67 + 270 = 403.67 | 324 | H ₂ O | 2809.67 | 2257.8 |
| N ₂ | 133.67 + 21119 = 21252.67 | 26565.8 | N ₂ | 21252.67 | 26565.8 |
| O ₂ | 5614 | 8020 | O ₂ | 2005 | 2864.3 |
| 总 计 | | 38561.8 | 总 计 | | 38562.2 |

2. 作出热量平衡 温度基准: 0℃

输入项

①H₂S带入显热 Q_1 (查25℃焓202千卡/公斤分子)

$$Q_1 = 2406 / 22.4 \times 202 = 21697 \text{ [千卡]}$$

②H₂O带入热量 Q_2 (查25℃焓200.3千卡/公斤分子)

$$Q_2 = 403.67 / 22.4 \times 200.3 = 3610 \text{ [千卡]}$$

③ N_2 带入显热 Q_3 (查 $25^\circ C$ 焓 174 千卡/公斤分子)

$$Q_3 = 21252.67 / 22.4 \times 174 = 165088 \text{ [千卡]}$$

④ O_2 带入显热 Q_4

$$Q_4 = 5614 / 22.4 \times 175 = 43859.4 \text{ [千卡]}$$

⑤ H_2S 燃烧热 Q_5 (查燃烧热为 138380 千卡/公斤分子)

$$Q_5 = 2285.7 / 22.4 \times 138380 = 14120320 \text{ [千卡]}$$

总输入热 $Q_{\text{入}}$

$$\begin{aligned} Q_{\text{入}} &= Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5 \\ &= 21697 + 3610 + 165088 + 43859 + 14120320 = 14354574 \\ &\text{ [千卡]} \end{aligned}$$

输出热

⑥ SO_2 带出显热 Q_6 (查 $1127^\circ C$ 下焓 13700 千卡/公斤分子)

$$Q_6 = 2406 / 22.4 \times 13700 = 1471527 \text{ [千卡]}$$

⑦ 水蒸汽带出热 Q_7 (查 $1127^\circ C$ 下焓 10573 千卡/公斤分子)

$$Q_7 = 2809.67 / 22.4 \times 10573 = 1326189 \text{ [千卡]}$$

⑧ N_2 气带出显热 Q_8 (查 $1127^\circ C$ 下焓 8518 千卡/公斤分子)

$$Q_8 = 21252.67 / 22.4 \times 8518 = 8081707 \text{ [千卡]}$$

⑨ O_2 气带出显热 Q_9 (查 $1127^\circ C$ 下焓 9009 千卡/公斤分子)

$$Q_9 = 2005 / 22.4 \times 9009 = 806386 \text{ [千卡]}$$

⑩ 燃烧炉热损失 Q_{10} (未知)

总输出热 $Q_{\text{出}}$

$$\begin{aligned} Q_{\text{出}} &= Q_6 + Q_7 + Q_8 + Q_9 + Q_{10} = 1471527 + 1326189 + 8081707 + \\ &\quad + 806386 + Q_{10} = 11685809 + Q_{10} \end{aligned}$$

总输入热 = 总输出热

$$\therefore 14354574 = 11685809 + Q_{10}$$

$$Q_{10} = 2668765 \text{ [千卡]}$$

| 总 输 入 热 | | 总 输 出 热 | |
|---------------------|----------|-----------------|----------|
| 组 分 | 千 卡 | 组 分 | 千 卡 |
| H ₂ S | 21697 | SO ₂ | 1471527 |
| 水蒸汽 | 3610 | 水蒸汽 | 1326189 |
| N ₂ | 165088 | N ₂ | 8081707 |
| O ₂ | 43859.4 | O ₂ | 806386 |
| H ₂ S燃烧热 | 1420320 | 热损失 | 2668765 |
| 总 计 | 14354574 | 总 计 | 14354574 |

例 7-11 已知进入硝酸中和器中的原料硝酸浓度为50%，氨100%，所得溶液为70%NH₄NO₃，作出中和过程的物料平衡及热量平衡。（硝酸进入温度30℃，氨50℃；氨和硝酸的损失1%；中和器操作压力1.2公斤/厘米²）

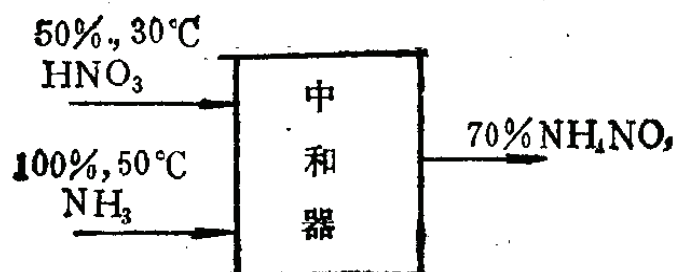
解 1. 先作出物料平衡 取 1000公斤 100%NH₄NO₃为基准



输入项

①50%HNO₃实际消耗量G₁

100%HNO₃理论耗量(63×1000)/80=787.5〔公斤〕



例 7-11 附图

50% HNO_3 实际消耗量 $787.5 \times 1.01 / 0.5 = 1590.8$ [公斤]

② 100% NH_3 实际消耗量 G_2

100% NH_3 理论耗量 $(17 \times 1000) / 80 = 212.5$ [公斤]

100% NH_3 实际耗量 $212.5 \times 1.05 = 223.1$ [公斤]

输入总量

$$G_A = G_1 + G_2 = 1590.8 + 223.1 = 1813.9 \text{ [公斤]}$$

输出项

③ 中和器中70% HNO_3 溶液量 G_3

$$G_3 = 1000 / 0.7 = 1428.6 \text{ [公斤]}$$

④ 损失100% HNO_3 量 G_4

$$G_4 = 787.5 \times 0.01 = 7.9 \text{ [公斤]}$$

⑤ 损失100% NH_3 量 G_5

$$G_5 = 212.5 \times 0.01 = 2.1 \text{ [公斤]}$$

⑥ 中和反应中所蒸发掉的水 G_6

$$G_6 = 1813.9 - (7.9 + 2.1 + 1428.6) = 375.3 \text{ [公斤]}$$

物料平衡表

| 输 入 | | 输 出 | |
|--------------------|--------|------------------------------|--------|
| 项 目 | 公 斤 | 项 目 | 公 斤 |
| 100% NH_3 | 223.1 | 70% NH_3NO_3 | 1428.6 |
| 50% HNO_3 | 1590.8 | 蒸发掉水量 | 375.3 |
| | | 10% HNO_3 损失 | 7.9 |
| | | 100% NH_3 损失 | 2.1 |
| 总 计 | 1813.9 | 总 计 | 1813.9 |

2. 热量平衡 取0℃为基准

输入热

①100% NH_3 带入热量 Q_1 (查 50℃ 下 $\text{NH}_3 \bar{C}_p = 0.522$ 千卡/公斤·度)

$$Q_1 = 223.1 \times 0.522 \times 50 = 5822.9 \text{ [千卡]}$$

②50% HNO_3 带入热量 Q_2 (查 30℃ 下 50% HNO_3 比热 0.66 千卡/公斤·度)

$$Q_2 = 1590.8 \times 0.66 \times 30 = 31498 \text{ [千卡]}$$

③中和反应热 Q_3 (查 50% HNO_3 中和反应热为 25.1 千卡/克分子)

$$Q_3 = \frac{25.1 \times 1000 \times 10^3}{80} = 313750 \text{ [千卡]}$$

总输入热量 Q_{λ}

$$Q_{\lambda} = Q_1 + Q_2 + Q_3 = 5822.9 + 31498 + 313750 = 351070.9 \text{ [千卡]}$$

输出热量

④70% NH_4NO_3 溶液带走热 Q_4 (查 70% NH_4NO_3 沸点为 123.6℃, 比热为 0.55 千卡/公斤)

$$Q_4 = 1428.6 \times 0.55 \times 123.6 = 97116 \text{ [千卡]}$$

⑤蒸发水消耗量 Q_5 (查 1.2 公斤/厘米² 水蒸汽的焓 641.2 千卡/公斤)

$$Q_5 = 375.3 \times 641.2 = 240642 \text{ [千卡]}$$

⑥热损失 Q_6 (氨和硝酸损失的热包括在此项内)

总输出热量 $Q_{\text{出}}$

$$\begin{aligned} Q_{\text{出}} &= Q_4 + Q_5 + Q_6 = 97116 + 240642 + Q_6 \\ &= 337758 \text{ 千卡} + Q_6 \end{aligned}$$

$$Q_{\lambda} = Q_{\text{出}} \quad \therefore 351070.9 = 337758 + Q_6$$

$$\therefore Q_6 = 350849 - 332308 = 13312.9 \text{ [千卡]}$$

热量平衡表

| 输 入 | | 输 出 | |
|-----|----------|-----|----------|
| 项 目 | 千 卡 | 项 目 | 千 卡 |
| 硝 酸 | 31498 | 硝酸铵 | 97116 |
| 氨 | 5822.9 | 蒸发水 | 240642 |
| 反应热 | 313750 | 热 损 | 13312.9 |
| 总 计 | 351070.9 | 总 计 | 351070.9 |

第三节 气体压缩过程理论功耗计算

在化工生产中，气体作为原料压缩到一定压力下参加化学反应，因而要消耗功，而这种功耗往往占整个生产能耗的很大比重，因此通过计算采取措施以降低能耗十分重要。气体的实际压缩能耗还与压缩机的效率有关，在这里我们仅对理论功耗计算的一般方法加以介绍。

一、等温压缩功

气体在气缸中经过压缩后温度都要升高，当气缸外壁不断用冷水冷却时可以使气体达到接近等温的情况，这时其理论功耗可用下式计算：

$$W_{\text{等温}} = RT \ln \frac{P_2}{P_1} \text{ [公斤-米/公斤]} \quad (7-37)$$

$$\text{或 } W_{\text{等温}} = P_1 V_1 \ln \frac{P_2}{P_1} \text{ [公斤-米/公斤]} \quad (7-38)$$

式中 $W_{\text{等温}}$ ——等温压缩理论功耗；

P_1, P_2 ——气体初、终状态压力[公斤/米²]；

V_1 ——气体初始状态下体积[米³]；

R ——气体常数。

二、绝热压缩功

气体在气缸中经过压缩，若考虑与外界无热交换时，可以看作是绝热压缩过程。实际上这是一种极限情况，这时其理论功耗可用下式计算：

$$W_{\text{绝热}} = P_1 V_1 \frac{K}{K-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{K-1}{K}} - 1 \right] \text{〔公斤-米/公斤〕} \quad (7-39)$$

式中 $W_{\text{绝热}}$ ——绝热压缩理论功耗；

P_1, P_2 ——气体初、终状态压力〔公斤/米²〕；

V_1 ——气体初始状态下体积〔米³〕；

K ——绝热指数。某些气体的绝热指数可以由下表中查得。

| 名 称 | | K | 名 称 | | K |
|-----------------|------|-------|-------------------------------|------|-----------------------------|
| Ar | 氩 | 1.66 | NH ₃ | 氨 | 1.29 |
| H ₂ | 氢 | 1.407 | H ₂ O | 水蒸汽 | 1.3 (过热蒸汽), 1.135 (饱和蒸汽) |
| O ₂ | 氧 | 1.4 | SO ₂ | 二氧化硫 | 1.25 |
| N ₂ | 氮 | 1.4 | CH ₄ | 甲 烷 | 1.308 |
| CO | 一氧化碳 | 1.4 | C ₂ H ₆ | 乙 烷 | 1.193 |
| CO ₂ | 二氧化碳 | 1.3 | C ₃ H ₈ | 丙 烷 | 1.133 |
| 空气 | | 1.4 | | | |

混合气体的 K 值可用下式计算

$$\frac{1}{K-1} = \frac{n_1}{K_1-1} + \frac{n_2}{K_2-1} + \frac{n_3}{K_3-1} + \dots + \frac{n_i}{K_i-1} \quad (7-40)$$

式中 K ——混合气体的绝热指数；

K_i ——混合气体中第 i 组分的绝热指数；

n_i ——混合气体中第 i 组分的克分子分数。

当气体在比较高的压力下被压缩时，则对上式给于校正，此时绝热压缩理论功耗可用下式计算

$$W'_{\text{绝热}} = P_1 V_1 \frac{K}{K-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{K-1}{K}} - 1 \right] \sqrt{\frac{Z_2}{Z_1}}$$

〔公斤-米/公斤〕 (7-41)

式中 Z_1, Z_2 ——气体在初、终状态下的压缩系数；

其它符号同 (7-40) 式。

三、多变压缩功

实际生产中气体的压缩过程即不能达到等温过程，又不会出现绝热情况，而是介于两者中间，这时方程 (7-40) 及 (7-41) 中的绝热指数以多变指数 m 取代即可，即：

$$W_{\text{多变}} = P_1 V_1 \frac{m}{m-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{m-1}{m}} - 1 \right]$$

〔公斤-米/公斤〕 (7-42)

$$W'_{\text{多变}} = P_1 V_1 \frac{m}{m-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{m-1}{m}} - 1 \right] \sqrt{\frac{Z_2}{Z_1}}$$

〔公斤-米/公斤〕 (7-43)

式中 m ——多变指数，等于 $1 \sim K$ 之间。

其它符号同 (7-40) 及 (7-41) 式。

四、压缩机功率计算

当计算压缩机的理论功率时，可用下式

$$N = 1.634 P_1 V_1 \frac{K}{K-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{K-1}{K}} - 1 \right] \text{〔千瓦〕}$$

(7-44)

$$N' = 1.634 P_1 V_1 \frac{K}{K-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{K-1}{K}} - 1 \right] \sqrt{\frac{Z_2}{Z_1}}$$

〔千瓦〕

(7-45)

或

$$N = 1.634 P_1 V_1 \frac{m}{m-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{m-1}{m}} - 1 \right] \text{〔千瓦〕}$$

(7-46)

$$N' = 1.634 P_1 V_1 \frac{m}{m-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{m-1}{m}} - 1 \right] \sqrt{\frac{Z_2}{Z_1}}$$

〔千瓦〕

(7-47)

式中 N ——功率,〔千瓦〕;

P_1 、 P_2 ——气体初、终状态压力,〔公斤/厘米²〕(绝);

V_1 ——气体初始状态体积,〔米³/分〕;

K ——绝热指数;

m ——多变指数;

Z_1 、 Z_2 ——气体初、终状态下的压缩系数。

例 7-12 某一单段往复式压缩机将氨自2.5〔公斤/厘米²〕(绝)压缩至12〔公斤/厘米²〕(绝),其打气量为460〔米³/小时〕(标准状态)。总效率为0.7,气体进口温度为-10℃,求压

压缩机所需之功率。

解 1. 将气体标准状态下体积换算为入口状态下体积。

$$V = \frac{1 \times 460 \times (273 - 10)}{2.5 \times 273} = 177.26 \text{ [米}^3\text{/小时]} \\ = 2.95 \text{ [米}^3\text{/分]}$$

2. 所需理论功率

$$N_{\text{理}} = 1.634 P_1 V_1 \frac{m}{m-1} \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{m-1}{m}} - 1 \right]$$

取 $m = 1.26$

$$\text{则 } N_{\text{理}} = 1.634 \times 2.5 \times 177.26 \times \frac{1.26}{1.26-1}$$

$$\left[\left(\frac{12}{1.5} \right)^{\frac{1.26-1}{1.26}} - 1 \right] = 22.32 \text{ [千瓦]}$$

$$N_{\text{实}} = 22.32 / 0.7 = 31.88 \text{ [千瓦]} \approx 32 \text{ [千瓦]}$$

答：压缩机实际消耗功率为32[千瓦]

附录 I 干空气的物理性质

工 程 单 位 制

| 温 度 t °C | 重 度 γ 公斤/米 ³ | 比 热 C_p 千卡/公斤·°C | 导热系数 $\lambda \cdot 10^2$ 千卡/米·时·°C | 导温系数 $a \times 10^2$ 米 ² /时 | 粘 度 $\mu \cdot 10^6$ 公斤·秒/米 ² | 运动粘度 $\nu \cdot 10^6$ 米 ² /秒 | 普兰特数 Pr |
|------------------|--------------------------------------|--------------------------|---|--|--|---|--------------|
| -50 | 1.584 | 0.242 | 1.75 | 4.57 | 1.49 | 9.23 | 0.728 |
| -40 | 1.515 | 0.242 | 1.82 | 4.96 | 1.55 | 10.04 | 0.728 |
| -30 | 1.453 | 0.242 | 1.89 | 5.37 | 1.60 | 10.80 | 0.723 |
| -20 | 1.395 | 0.241 | 1.96 | 5.83 | 1.65 | 11.60 | 0.716 |
| -10 | 1.342 | 0.241 | 2.03 | 6.28 | 1.70 | 12.43 | 0.712 |
| 0 | 1.293 | 0.240 | 2.10 | 6.77 | 1.75 | 13.28 | 0.707 |
| 10 | 1.247 | 0.240 | 2.16 | 7.22 | 1.80 | 14.16 | 0.705 |
| 20 | 1.205 | 0.240 | 2.23 | 7.71 | 1.85 | 15.06 | 0.703 |
| 30 | 1.165 | 0.240 | 2.30 | 8.23 | 1.90 | 16.00 | 0.701 |
| 40 | 1.128 | 0.240 | 2.37 | 8.75 | 1.95 | 16.96 | 0.699 |
| 50 | 1.093 | 0.240 | 2.43 | 9.26 | 2.00 | 17.95 | 0.698 |
| 60 | 1.060 | 0.240 | 2.49 | 9.79 | 2.05 | 18.97 | 0.696 |
| 70 | 1.029 | 0.241 | 2.55 | 10.28 | 2.10 | 20.02 | 0.694 |
| 80 | 1.000 | 0.241 | 2.62 | 10.87 | 2.15 | 21.09 | 0.692 |
| 90 | 0.972 | 0.241 | 2.69 | 11.48 | 2.19 | 22.10 | 0.690 |

续表

| 温度 t °C | 重量 γ 公斤/米 ³ | 比热 C_p 千卡/公斤·°C | 导热系数 $\lambda \cdot 10^2$ 千卡/米·时·°C | 导热系数 $\alpha \times 10^2$ 米 ² /时 | 粘度 $\mu \cdot 10^6$ 公斤·秒/米 ² | 运动粘度 $\nu \cdot 10^6$ 米 ² /秒 | 普兰特数 Pr |
|-----------------|-------------------------------------|-------------------------|---|---|---|---|--------------|
| 100 | 0.946 | 0.241 | 2.76 | 12.11 | 2.23 | 23.13 | 0.688 |
| 120 | 0.898 | 0.241 | 2.87 | 13.26 | 2.33 | 25.45 | 0.686 |
| 140 | 0.854 | 0.242 | 3.00 | 14.52 | 2.42 | 27.80 | 0.684 |
| 160 | 0.815 | 0.243 | 3.13 | 15.80 | 2.50 | 30.09 | 0.682 |
| 180 | 0.779 | 0.244 | 3.25 | 17.10 | 2.58 | 32.49 | 0.681 |
| 200 | 0.746 | 0.245 | 3.38 | 18.49 | 2.65 | 34.85 | 0.680 |
| 250 | 0.674 | 0.248 | 3.67 | 21.96 | 2.79 | 40.61 | 0.677 |
| 300 | 0.615 | 0.250 | 3.96 | 25.76 | 3.03 | 48.33 | 0.674 |
| 350 | 0.566 | 0.253 | 4.22 | 29.47 | 3.20 | 55.46 | 0.676 |
| 400 | 0.524 | 0.255 | 4.48 | 33.52 | 3.37 | 63.09 | 0.678 |
| 500 | 0.456 | 0.261 | 4.94 | 41.51 | 3.69 | 79.38 | 0.687 |
| 600 | 0.404 | 0.266 | 5.35 | 49.78 | 3.99 | 96.89 | 0.699 |
| 700 | 0.362 | 0.271 | 5.77 | 58.82 | 4.26 | 115.4 | 0.706 |
| 800 | 0.329 | 0.276 | 6.17 | 67.95 | 4.52 | 134.8 | 0.713 |
| 900 | 0.301 | 0.280 | 6.56 | 77.84 | 4.76 | 177.1 | 0.717 |
| 1000 | 0.277 | 0.283 | 6.94 | 88.53 | 5.00 | 199.3 | 0.719 |
| 1100 | 0.257 | 0.286 | 7.31 | 99.45 | 5.22 | 223.7 | 0.722 |
| 1200 | 0.239 | 0.289 | 7.87 | 113.94 | 5.45 | | 0.724 |

附录 I 水的物理性质

| 温度 t [°C] | 压力 P [公斤/厘米 ²] (绝对) | 重 度 γ [公斤/米 ³] | 熔 点 t_f [干卡/公斤] | 比 热 C_p [干卡/公斤·°C] | 导热系数 $\lambda \cdot 10^2$ [干卡/米·时·°C] | 导温系数 $a \cdot 10^4$ [米 ² /小时] | 粘 度 $\mu \cdot 10^6$ [公斤·秒/米 ²] | 运动粘度 $\nu \cdot 10^6$ [米 ² /秒] | 体积膨胀 系数 $\beta \cdot 10^4$ [1/°C] | 表面张力 $\sigma \cdot 10^4$ [公斤/米] |
|-------------------|---|---|-------------------------|----------------------------|---|--|---|---|--|---------------------------------------|
| 0 | 1.03 | 999.9 | 0 | 1.006 | 47.4 | 4.71 | 182.3 | 1.789 | -0.63 | 77.1 |
| 10 | 1.03 | 999.7 | 10.04 | 1.001 | 49.4 | 4.94 | 133.1 | 1.306 | +0.70 | 75.6 |
| 20 | 1.03 | 998.2 | 20.04 | 0.999 | 51.5 | 5.16 | 102.4 | 1.006 | 1.82 | 74.1 |
| 30 | 1.03 | 995.7 | 30.02 | 0.997 | 53.1 | 5.35 | 81.7 | 0.805 | 3.21 | 72.6 |
| 40 | 1.03 | 992.2 | 40.01 | 0.997 | 54.5 | 5.51 | 66.6 | 0.659 | 3.87 | 71.0 |
| 50 | 1.03 | 988.1 | 49.99 | 0.997 | 55.7 | 5.65 | 56.0 | 0.556 | 4.49 | 69.0 |
| 60 | 1.03 | 983.2 | 59.98 | 0.998 | 56.7 | 5.78 | 47.9 | 0.478 | 5.11 | 67.5 |
| 70 | 1.03 | 977.8 | 69.98 | 1.000 | 57.4 | 5.87 | 41.4 | 0.415 | 5.70 | 65.6 |
| 80 | 1.03 | 971.8 | 80.00 | 1.002 | 58.0 | 5.96 | 36.2 | 0.365 | 6.32 | 63.8 |
| 90 | 1.03 | 965.3 | 90.04 | 1.005 | 58.5 | 6.03 | 32.1 | 0.326 | 6.95 | 61.9 |
| 100 | 1.03 | 958.4 | 100.10 | 1.008 | 58.7 | 6.08 | 28.8 | 0.295 | 7.52 | 60.0 |
| 110 | 1.46 | 951.0 | 110.19 | 1.011 | 58.9 | 6.13 | 26.4 | 0.272 | 8.08 | 58.9 |
| 120 | 2.03 | 943.1 | 120.3 | 1.015 | 59.0 | 6.16 | 24.2 | 0.252 | 8.64 | 55.9 |
| 130 | 2.75 | 934.8 | 130.5 | 1.019 | 59.0 | 6.19 | 22.2 | 0.233 | 9.19 | 53.9 |
| 140 | 3.69 | 926.1 | 140.7 | 1.024 | 58.9 | 6.21 | 20.5 | 0.217 | 9.72 | 51.7 |
| 150 | 4.85 | 917.0 | 151.0 | 1.030 | 58.8 | 6.22 | 19.0 | 0.203 | 10.3 | 49.6 |
| 160 | 6.30 | 907.4 | 161.3 | 1.038 | 58.7 | 6.23 | 17.7 | 0.191 | 10.7 | 47.5 |
| 170 | 8.08 | 897.3 | 171.8 | 1.046 | 58.4 | 6.22 | 16.6 | 0.181 | 11.3 | 45.2 |
| 180 | 10.23 | 886.9 | 182.3 | 1.055 | 58.0 | 6.20 | 15.6 | 0.173 | 11.9 | 43.1 |
| 190 | 12.80 | 876.0 | 192.9 | 1.065 | 57.6 | 6.17 | 14.7 | 0.165 | 12.6 | 40.8 |

续表

| 温度 t [°C] | 压力 P [公斤/厘米 ²] (绝对) | 重量 γ [公斤/米 ³] | 焓 i [千卡/公斤] | 比热 C_p [千卡/公斤·°C] | 导热系数 $\lambda \cdot 10^2$ [千卡/米·时·°C] | 导温系数 $a \cdot 10^4$ [米 ² /小时] | 粘度 $\mu \cdot 10^6$ [公斤·秒/米 ²] | 运动粘度 $\nu \cdot 10^6$ [米 ² /秒] | 体积膨胀 系数 $\beta \cdot 10^4$ [1/°C] | 表面张力 $\sigma \cdot 10^4$ [公斤/米] |
|-------------------|---|--|---------------------|---------------------------|---|--|--|---|--|---------------------------------------|
| 200 | 15.86 | 863.0 | 203.6 | 1.076 | 57.0 | 6.14 | 13.9 | 0.158 | 13.3 | 38.4 |
| 210 | 19.46 | 852.8 | 214.4 | 1.088 | 56.3 | 6.07 | 13.3 | 0.153 | 14.1 | 36.1 |
| 220 | 23.66 | 840.3 | 225.4 | 1.102 | 55.5 | 5.99 | 12.7 | 0.148 | 14.8 | 33.8 |
| 230 | 28.53 | 827.3 | 236.5 | 1.118 | 54.8 | 5.92 | 12.2 | 0.145 | 15.9 | 31.6 |
| 240 | 34.14 | 813.6 | 247.8 | 1.136 | 54.0 | 5.84 | 11.7 | 0.141 | 16.8 | 29.1 |
| 250 | 40.56 | 799.0 | 259.3 | 1.157 | 53.1 | 5.74 | 11.2 | 0.137 | 18.1 | 26.7 |
| 260 | 47.87 | 784.0 | 271.1 | 1.182 | 52.0 | 5.61 | 10.8 | 0.135 | 19.7 | 24.2 |
| 270 | 56.14 | 767.9 | 283.1 | 1.211 | 50.7 | 5.45 | 10.4 | 0.133 | 21.6 | 21.9 |
| 280 | 65.46 | 750.7 | 295.4 | 1.249 | 49.4 | 5.27 | 10.0 | 0.131 | 23.7 | 19.5 |
| 290 | 75.92 | 732.3 | 308.1 | 1.310 | 48.0 | 5.00 | 9.6 | 0.129 | 26.2 | 17.2 |
| 300 | 87.61 | 712.5 | 321.2 | 1.370 | 46.4 | 4.75 | 9.3 | 0.128 | 29.2 | 14.7 |
| 310 | 100.64 | 691.1 | 334.9 | 1.450 | 45.0 | 4.49 | 9.0 | 0.128 | 32.9 | 12.3 |
| 320 | 115.12 | 667.1 | 349.2 | 1.570 | 43.5 | 4.15 | 8.7 | 0.128 | 38.2 | 10.0 |
| 330 | 131.18 | 640.2 | 364.5 | 1.73 | 41.6 | 3.76 | 8.3 | 0.127 | 43.3 | 7.82 |
| 340 | 148.96 | 610.1 | 380.9 | 1.95 | 39.3 | 3.30 | 7.9 | 0.127 | 53.4 | 5.78 |
| 350 | 168.63 | 574.4 | 399.2 | 2.27 | 37.0 | 2.84 | 7.4 | 0.126 | 66.8 | 3.89 |
| 360 | 190.42 | 528.0 | 420.7 | 3.34 | 34.0 | 1.93 | 6.8 | 0.126 | 109 | 2.05 |
| 370 | 214.68 | 450.5 | 452.0 | 9.63 | 29.0 | 0.668 | 5.8 | 0.126 | 264 | 0.48 |

附录 I 几种常见物质的物理性质

除特别注明者外, 比重 = 20℃/4℃水, 气体的比重是对空气

| 化合物 | 分子式 | 分子量 | 比重 | 熔点 (°K) | 熔化热 $\Delta H_{\text{熔}}$ (千卡/ 克分子) | 正常沸点 (°K) | 汽化热 $\Delta H_{\text{汽}}$ (千卡/ 克分子) | 临界温度 T_c (°K) | 临界压力 P_c (大气压) | 临界体积 V_c (厘米 ³ / 克分子) | 临界压缩 系数 Z_c |
|------|-----------------|-------|-----------|-----------------|--|--------------|--|-----------------------|------------------------|---|---------------------|
| 氢 | H ₂ | 2.016 | 0.06948 | 13.96 | 0.028 | 20.39 | 0.216 | 33.3 | 12.8 | 65 | 0.304 |
| 氧 | O ₂ | 32.00 | 1.1053 | 54.40 | 0.106 | 90.19 | 1.630 | 154.4 | 49.7 | 74 | 0.29 |
| 氮 | N ₂ | 28.02 | 12.5(对氢气) | 63.15 | 0.172 | 77.34 | 1.333 | 126.2 | 33.5 | 90 | 0.291 |
| 氦 | He | 4.00 | 0.1368 | 3.5 | 0.005 | 4.216 | 0.020 | 5.26 | 2.26 | 58 | 0.304 |
| 氯 | Cl ₂ | 70.91 | 2.49 | 172.16 | 1.531 | 239.10 | 4.878 | 417.0 | 76.1 | 124 | 0.276 |
| 氨 | NH ₃ | 17.03 | 0.597 | 195.4 | 1.351 | 239.73 | 5.581 | 405.5 | 111.3 | 72.5 | 0.243 |
| 空气 | | | 1.000 | | | | | 132.5 | 37.2 | | |
| 一氧化碳 | CO | 28.01 | 0.968 | 68.1 | 0.200 | 81.66 | 1.444 | 133.0 | 34.5 | 93 | 0.294 |
| 二氧化碳 | CO ₂ | 44.01 | 1.53 | 5.2大气压 217.0 | 1.99 | (195°K 时升华) | | 304.2 | 72.9 | 94 | 0.275 |
| 一氧化氮 | NO | 30.01 | 1.0367 | 109.51 | 0.55 | 121.39 | 3.293 | 179.2 | 65.0 | 58 | 0.256 |

续表

| 化合物 | 分子式 | 分子量 | 比重 | 熔点 (°K) | 熔化热 $\Delta H_{\text{熔}}$ (千卡/克分子) | 正常沸点 (°K) | 汽化热 $\Delta H_{\text{汽}}$ (千卡/克分子) | 临界温度 T_c (°K) | 临界压力 P_c (大气压) | 临界体积 V_c (厘米 ³ /克分子) | 临界压缩系数 Z_c |
|------|-----------------------------------|--------|-------|------------|--|--------------|--|-----------------------|------------------------|---|-----------------|
| 二氧化氮 | NO ₂ | 46.01 | 1.448 | 263.86 | 1.753 | 294.46 | 3.52 | 431.0 | 100.0 | 82 | 0.232 |
| 二氧化硫 | SO ₂ | 64.07 | 2.264 | 197.68 | 1.769 | 263.14 | 5.955 | 430.7 | 77.8 | 122 | 0.269 |
| 三氧化硫 | SO ₃ | 80.07 | 2.75 | 290.0 | 6.09 | 316.5 | 9.99 | 491.4 | 83.8 | 126 | 0.262 |
| 水 | H ₂ O | 18.016 | 1.00 | 273.16 | 1.4363 | 373.16 | 9.717 | 647.4 | 218.3 | 56 | 0.230 |
| 氯化氢 | HCl | 36.47 | 1.268 | 158.94 | 0.476 | 188.11 | 3.86 | 324.6 | 81.5 | 87 | 0.266 |
| 硫化氢 | H ₂ S | 34.08 | 1.19 | 187.63 | 0.568 | 212.82 | 4.463 | 373.6 | 88.9 | 98 | 0.284 |
| 甲烷 | CH ₄ | 16.04 | 0.554 | 90.68 | 0.225 | 111.67 | 1.955 | 190.7 | 45.8 | 99 | 0.29 |
| 乙烷 | C ₂ H ₆ | 30.07 | 1.049 | 89.89 | 0.6834 | 184.53 | 3.517 | 305.4 | 48.2 | 148 | 0.285 |
| 丙烷 | C ₃ H ₈ | 44.09 | 1.562 | 85.47 | 0.8422 | 231.09 | 4.487 | 369.9 | 42.0 | 200 | 0.277 |
| 乙烯 | C ₂ H ₄ | 28.05 | 0.975 | 130.97 | 0.800 | 169.45 | 3.237 | 283.1 | 50.5 | 124 | 0.270 |
| 丙烯 | C ₃ H ₆ | 42.08 | 1.498 | 87.91 | 0.7176 | 225.46 | 4.402 | 365.1 | 45.4 | 181 | 0.274 |
| 乙炔 | C ₂ H ₂ | 26.04 | 0.906 | 191.7 | 4.2 | 309.5 | 61.6 | 113 | — | — | — |
| 甲酸 | CH ₃ CO ₂ H | 46.03 | 1.22 | 281.46 | 3.03 | 373.7 | 5.32 | — | — | — | — |

续表

| 化合物 | 分子式 | 分子量 | 比重 | 熔点 (°K) | 熔化热 $\Delta H_{\text{融}}$ (千卡/ 克分子) | 正常沸点 (°K) | 汽化热 $\Delta H_{\text{汽}}$ (千卡/ 克分子) | 临界温度 T_c (°K) | 临界压力 P_c (大气压) | 临界体积 V_c (厘米 ³ / 克分子) | 临界压缩 系数 Z_c |
|------|---|--------|-------------------------|------------|--|--------------|--|-----------------------|------------------------|---|---------------------|
| 乙酸 | CH ₃ CHO | 60.05 | 1.049 | 328.9 | 2.89 | 391.4 | 5.83 | 594.8 | 57.1 | 171 | 0.200 |
| 丙酸 | C ₃ H ₆ O ₂ | 74.08 | 0.993 | 252.2 | — | 414.4 | — | 612.5 | 53.0 | — | — |
| 甲醇 | CH ₃ OH | 32.04 | 0.792 | 175.26 | 0.757 | 337.9 | 8.43 | 513.2 | 78.5 | 118 | 0.222 |
| 乙醇 | C ₂ H ₅ O | 46.07 | 0.789 | 158.6 | 1.200 | 351.7 | 9.22 | 516.3 | 63.0 | 167 | 0.248 |
| 甲醛 | H ₂ CO | 30.03 | 0.815 ^{-20°} | 154.9 | — | 253.9 | 5.82 | — | — | — | — |
| 乙醛 | C ₂ H ₄ O | 44.05 | 0.783 ^{18°/4°} | 149.5 | — | 293.2 | — | 461.0 | — | — | — |
| 丙酮 | C ₃ H ₆ O | 58.08 | 0.791 | 178.2 | — | 329.2 | — | 508.0 | 47.0 | 213 | 0.238 |
| 苯 | C ₆ H ₆ | 78.11 | 0.879 | 278.693 | 2.351 | 353.26 | 7.353 | 562.6 | 48.6 | 260 | 0.274 |
| 甲苯 | C ₆ H ₅ CH ₃ | 92.13 | 0.866 | 178.169 | 1.582 | 383.78 | 8.00 | 593.9 | 40.3 | 318 | 0.263 |
| 苯甲酸 | C ₇ H ₆ O ₂ | 122.12 | 1.316 ^{28°/4°} | 395.4 | — | 523.0 | — | — | — | — | — |
| 乙酸乙酯 | C ₄ H ₈ O ₂ | 88.10 | 0.901 | 189.4 | — | 350.2 | — | 523.1 | 37.8 | 286 | 0.252 |
| 乙醚 | (C ₂ H ₅) ₂ O | 74.12 | 0.708 ^{25°} | 156.86 | 1.745 | 367.76 | 6.226 | 467 | 35.6 | 281 | 0.261 |
| 乙二醇 | C ₂ H ₆ O ₂ | 62.07 | 1.113 ^{18°} | 260 | 2.685 | 470.4 | 13.6 | — | — | — | — |

附录 IV 某些物质的热容

热容方程 $C_p = a + b(T) + c(T)^2 + d(T)^3$

单位: 卡/克分子·度

| 物质 | 分子式 | 分子量 | 状态 | T | a | $b \times 10^3$ | $c \times 10^5$ | $d \times 10^8$ | 温度范围 |
|------|------------------|--------|----|----|--------|-----------------|-----------------|-----------------|----------|
| 氢 | H ₂ | 2.016 | 气 | °C | 6.702 | 0.0996 | -0.007804 | | 0~3500 |
| 氧 | O ₂ | 32.00 | 气 | °C | 7.129 | 0.1407 | -0.01791 | | 0~3500 |
| 氮 | N ₂ | 28.02 | 气 | °C | 6.929 | 0.1365 | -0.02271 | | 0~3500 |
| 氦 | He | 4.00 | 气 | °K | 4.97 | | | | 全 |
| 氯 | Cl ₂ | 70.91 | 气 | °C | 8.031 | 0.3267 | -0.3840 | 1.547 | 0~1200 |
| 氨 | NH ₃ | 17.03 | 气 | °C | 8.4017 | 0.70601 | 0.10567 | -1.5981 | 0~1200 |
| 一氧化碳 | CO | 28.01 | 气 | °C | 6.890 | 0.1436 | -0.02387 | | 0~3500 |
| 二氧化碳 | CO ₂ | 44.01 | 气 | °K | 6.393 | 1.0100 | -0.3405 | | 273~3700 |
| 一氧化氮 | NO | 30.01 | 气 | °C | 7.050 | 0.1957 | -0.06990 | 0.08729 | 0~3500 |
| 二氧化氮 | NO ₂ | 46.01 | 气 | °C | 8.62 | 0.948 | -0.688 | 1.88 | 0~1200 |
| 二氧化硫 | SO ₂ | 64.07 | 气 | °C | 9.299 | 0.9330 | -0.7418 | 2.057 | 0~1500 |
| 三氧化硫 | SO ₃ | 80.07 | 气 | °C | 11.591 | 2.196 | -2.041 | 7.744 | 0~1000 |
| 水 | H ₂ O | 18.016 | 气 | °C | 7.880 | 0.3200 | -0.04833 | | 0~3500 |
| 氯化氢 | HCl | 36.47 | 气 | °C | 6.962 | -0.03206 | 0.2322 | -1.036 | 0~1200 |

续表

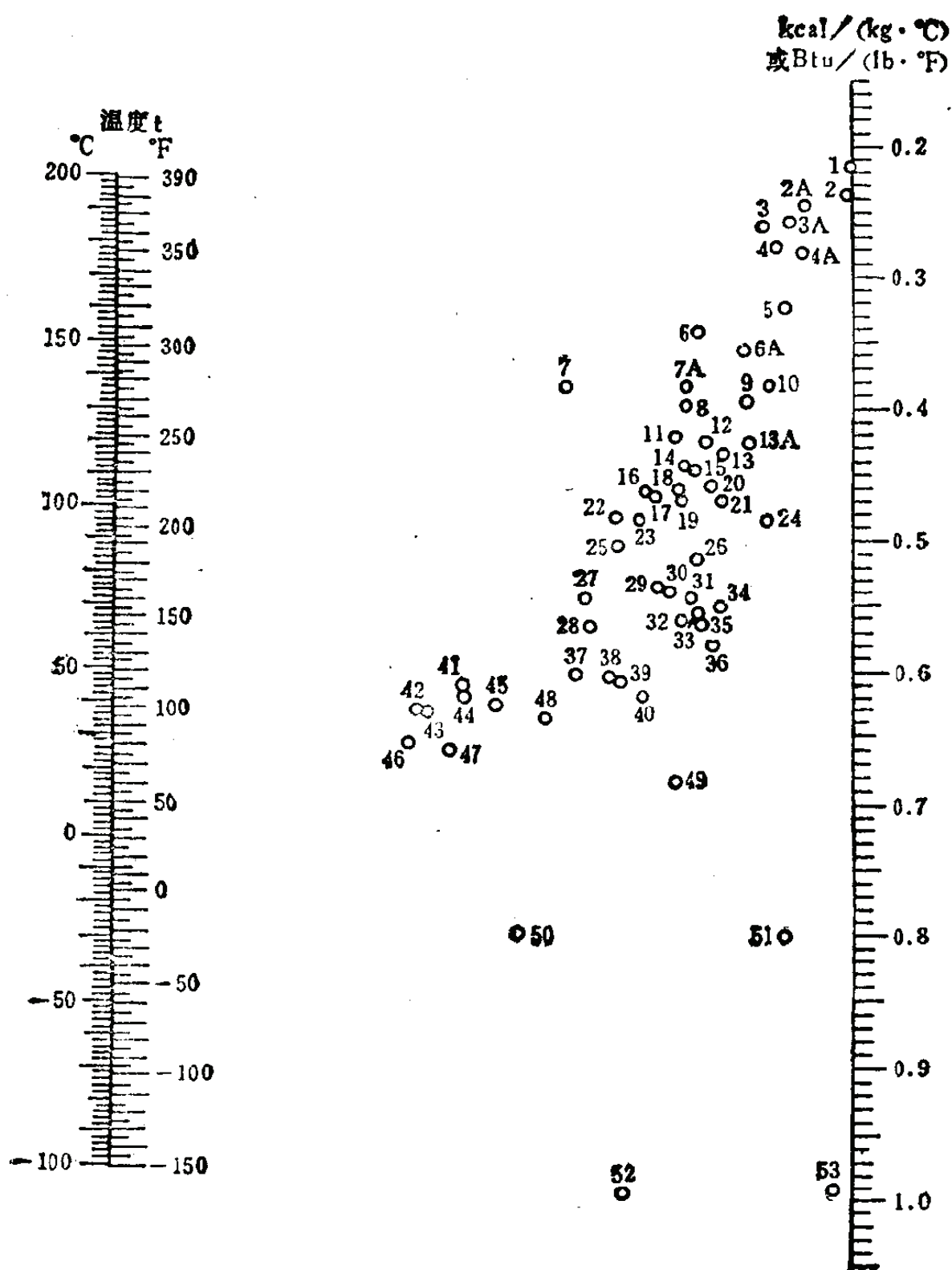
| 物 质 | 分子式 | 分子量 | 状态 | T | α | $b \times 10^2$ | $c \times 10^5$ | $d \times 10^3$ | 温度范围 |
|-----|---------------------------------|-------|----|---|----------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|
| 硫化氢 | H ₂ S | 34.08 | 气 | ℃ | 8.010 | 0.3697 | 0.07200 | -0.7867 | 0~1500 |
| 甲烷 | CH ₄ | 16.04 | 气 | ℃ | 8.200 | 1.307 | 0.08750 | -2.630 | 0~1200 |
| 乙烷 | C ₂ H ₆ | 30.07 | 气 | ℃ | 11.800 | 3.326 | -1.390 | 1.740 | 0~1200 |
| 丙烷 | C ₃ H ₈ | 44.09 | 气 | ℃ | 16.260 | 5.398 | -3.134 | 7.530 | 0~1200 |
| 乙烯 | C ₂ H ₄ | 28.05 | 气 | ℃ | 9.740 | 2.741 | -1.647 | 4.220 | 0~1200 |
| 丙烯 | C ₃ H ₆ | 42.03 | 气 | ℃ | 14.240 | 4.233 | -2.430 | 5.880 | 0~1200 |
| 乙炔 | C ₂ H ₂ | 26.04 | 气 | ℃ | 17.20 | 4.805 | -3.056 | 8.307 | 0~1200 |
| 甲醇 | CH ₃ OH | 32.04 | 液 | ℃ | 18.13 | | | | 0 |
| | | | | | 19.74 | | | | 40 |
| | | | 气 | ℃ | 10.26 | 1.984 | -0.448 | -1.92 | 0~700 |
| 乙醇 | C ₂ H ₅ O | 46.07 | 液 | ℃ | 24.65 | | | | 0 |
| | | | | ℃ | 37.96 | | | | 100 |
| | | | 气 | ℃ | 14.66 | 3.758 | -2.091 | 4.740 | 0~1200 |
| 甲醛 | H ₂ CO | 30.03 | 气 | ℃ | 8.192 | 1.020 | 0.0000 | -2.078 | 0~1200 |

续表

| 物 质 | 分子式 | 分子量 | 状态 | T | a | b × 10 ³ | c × 10 ⁵ | d × 10 ⁹ | 温度范围 |
|-------|---|--------|----|----|--------|---------------------|---------------------|---------------------|---------|
| 丙 酮 | CH ₃ COCH ₃ | 58.08 | 气 | ℃ | 17.20 | 4.805 | -3.056 | 8.307 | 0~1200 |
| 本 | C ₆ H ₆ | 78.11 | 液 | °K | 14.95 | 5.58 | | | 279~350 |
| 甲 | C ₆ H ₅ CH ₃ | 92.13 | 气 | ℃ | 17.700 | 7.875 | -6.022 | 18.54 | 0~1200 |
| | | | 液 | ℃ | 35.56 | | | | 0 |
| | | | | | 43.30 | | | | 100 |
| 硝 酸 | HNO ₃ | 63.02 | 气 | ℃ | 22.509 | 9.292 | -6.658 | 19.20 | 0~1200 |
| 硫 酸 | H ₂ SO ₄ | 98.08 | 液 | ℃ | 26.28 | | | | 25 |
| 四氯化碳 | CCl ₄ | 153.84 | 液 | ℃ | 33.25 | 3.727 | | | 10~45 |
| 正 丁 烷 | C ₄ H ₁₀ | 58.12 | 气 | °K | 22.32 | 3.103 | | | 273~343 |
| 异 丁 烷 | C ₄ H ₁₀ | 58.12 | 气 | ℃ | 22.060 | 6.663 | -3.697 | 8.360 | 0~1200 |
| 异 丁 烯 | C ₄ H ₈ | 56.10 | 气 | ℃ | 21.382 | 7.202 | -4.519 | 11.92 | 0~1200 |
| 正 己 烷 | C ₆ H ₁₄ | 86.17 | 液 | ℃ | 19.810 | 6.128 | -4.127 | 12.07 | 0~1200 |
| | | | 气 | ℃ | 51.702 | | | | 20~100 |
| | | | | ℃ | 32.850 | 9.763 | -5.716 | 13.78 | 0~1200 |

附录 V 液体比热共线图

液体比热共线图

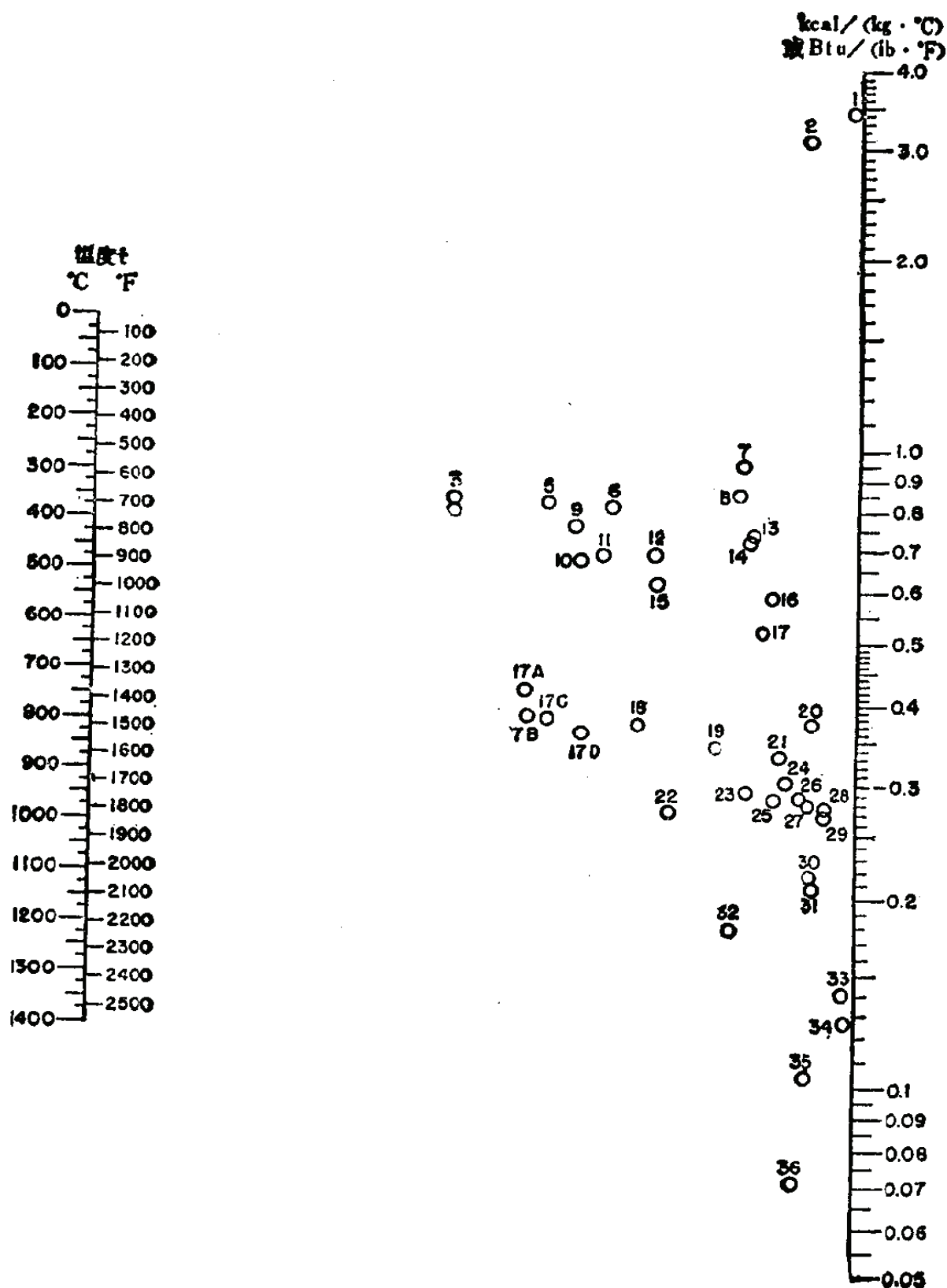


液体比热共线图上的编号

| 编号 | 名 称 | 温度范围 ℃ | 编号 | 名 称 | 温度范围 ℃ |
|-----|---------------------------|-----------|----|----------|-----------|
| 63 | 水 | 10~200 | 10 | 苯甲基氯 | -30~30 |
| 51 | 盐水(25%NaCl ₂) | -40~20 | 25 | 乙苯 | 0~100 |
| 49 | 盐水(25%CaCl ₂) | -40~20 | 15 | 联苯 | 80~120 |
| 52 | 氨 | -70~50 | 16 | 联苯醚 | 0~200 |
| 11 | 二氧化硫 | -20~100 | 16 | 联苯-联苯醚 | 0~200 |
| 2 | 二硫化碳 | -100~25 | 14 | 萘 | 90~200 |
| 9 | 硫酸(98%) | 10~45 | 40 | 甲醇 | -40~20 |
| 48 | 盐酸(30%) | 20~100 | 42 | 乙醇(100%) | 30~50 |
| 35 | 己烷 | -80~20 | 46 | 乙醇(95%) | 20~50 |
| 28 | 庚烷 | 0~60 | 50 | 乙醇(50%) | 20~50 |
| 33 | 辛烷 | -80~25 | 45 | 丙醇 | -20~100 |
| 34 | 壬烷 | -50~25 | 47 | 异丙醇 | 20~50 |
| 21 | 癸烷 | -80~25 | 44 | 丁醇 | 0~100 |
| 13A | 氯甲烷 | -80~20 | 43 | 异丁醇 | 0~100 |
| 5 | 二氯甲烷 | -40~50 | 37 | 戊醇 | -50~25 |
| 4 | 三氯甲烷 | 0~50 | 41 | 异戊醇 | 10~100 |
| 22 | 二苯基甲烷 | 80~100 | 39 | 乙二醇 | -40~200 |
| 3 | 四氯化碳 | 10~60 | 38 | 甘油 | -40~20 |
| 13 | 氯乙烷 | -30~40 | 27 | 苯甲基醇 | -20~30 |
| 1 | 溴乙烷 | 5~25 | 36 | 乙醚 | -100~25 |
| 7 | 碘乙烷 | 0~100 | 31 | 异丙醚 | -80~200 |
| 6A | 二氯乙烷 | -30~60 | 32 | 丙酮 | 20~50 |
| 3 | 过氯乙烯 | -30~140 | 29 | 醋酸 | 0~30 |
| 23 | 苯 | 10~80 | 24 | 醋酸乙酯 | -50~25 |
| 28 | 甲苯 | 0~60 | 26 | 醋酸戊酯 | 0~100 |
| 17 | 对二甲苯 | 0~100 | 20 | 吡啶 | -50~25 |
| 18 | 间二甲苯 | 0~100 | 2A | 氟里昂-11 | -20~70 |
| 19 | 邻二甲苯 | 0~100 | 6 | 氟里昂-12 | -40~15 |
| 8 | 氯苯 | 0~100 | 4A | 氟里昂-21 | -20~70 |
| 12 | 硝基苯 | 0~100 | 7A | 氟里昂-22 | -20~50 |
| 30 | 苯胺 | 0~130 | 3A | 氟里昂-113 | -20~70 |

附录Ⅱ 气体比热共线图

气体比热共线图 (常压下用)

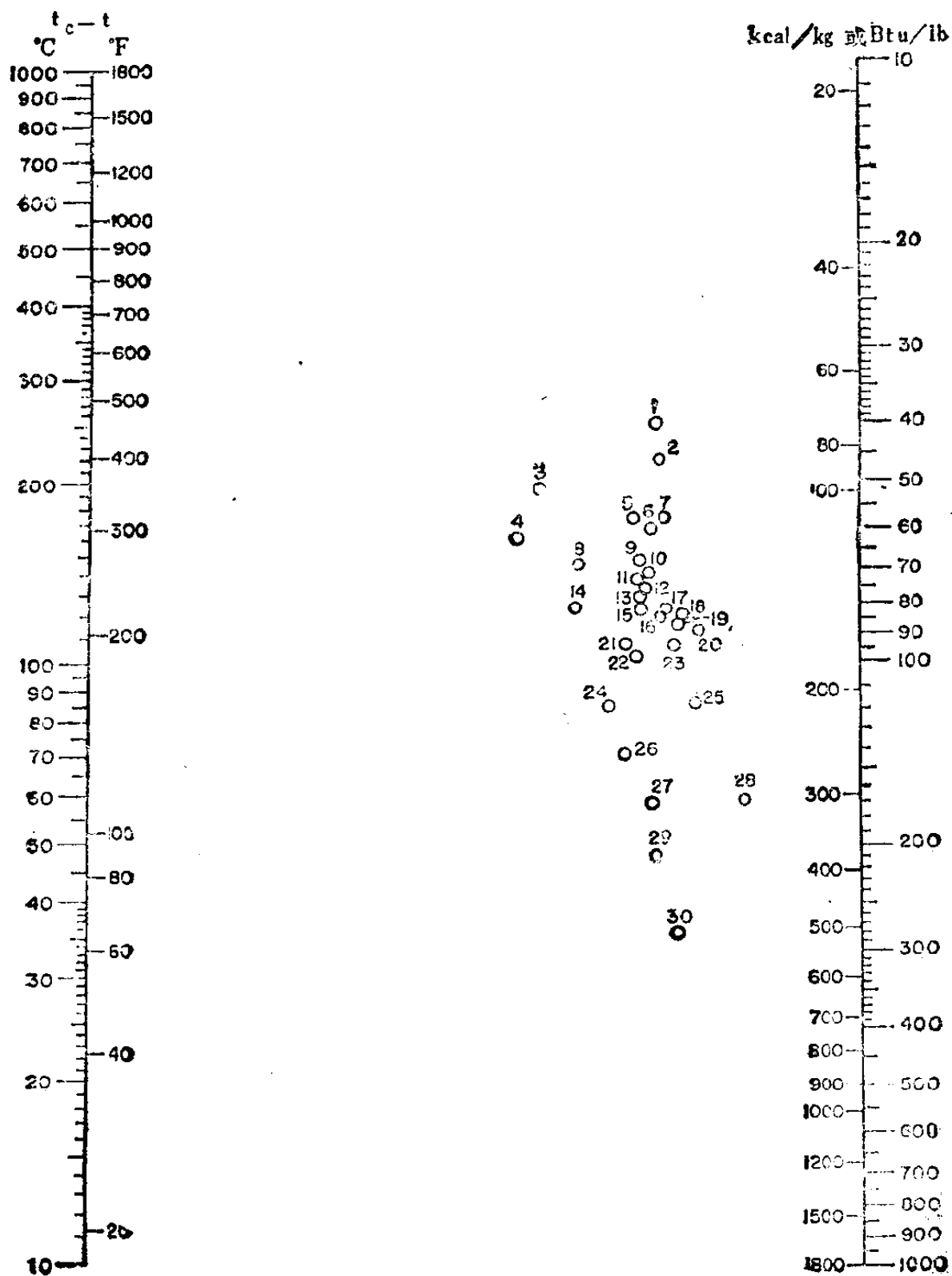


气体比热共线图上的编号

| 编号 | 名称 | 温度范围 °C | 编号 | 名称 | 温度范围 °C | 编号 | 名称 | 温度范围 °C | 编号 | 名称 | 温度范围 °C |
|----|----|------------|----|------|------------|----|-----|------------|-----|---------|------------|
| 27 | 空气 | 0~1400 | 14 | 氮 | 600~1400 | 20 | 氟化氢 | 0~1400 | 4 | 乙烯 | 0~200 |
| 23 | 氧 | 0~500 | 25 | 一氧化氮 | 0~700 | 30 | 氯化氢 | 0~1400 | 11 | 乙烯 | 200~500 |
| 29 | 氧 | 500~1400 | 28 | 一氧化氮 | 700~1400 | 35 | 溴化氢 | 0~1400 | 13 | 乙烯 | 600~1400 |
| 26 | 氮 | 0~1400 | 18 | 二氧化碳 | 0~400 | 36 | 碘化氢 | 0~1400 | 10 | 乙炔 | 0~200 |
| 1 | 氢 | 0~600 | 24 | 二氧化碳 | 400~1400 | 5 | 甲烷 | 0~300 | 15 | 乙炔 | 200~400 |
| 2 | 氢 | 600~1400 | 22 | 二氧化硫 | 0~400 | 6 | 甲烷 | 300~700 | 16 | 乙炔 | 400~1400 |
| 32 | 氯 | 0~200 | 31 | 二氧化硫 | 400~1400 | 7 | 甲烷 | 700~1400 | 17B | 氟里昂-11 | 0~150 |
| 34 | 氯 | 200~1400 | 17 | 水蒸汽 | 0~1400 | 3 | 乙烷 | 0~200 | 17C | 氟里昂-21 | 0~150 |
| 33 | 硫 | 300~1400 | 19 | 硫化氢 | 0~700 | 9 | 乙烷 | 200~600 | 17A | 氟里昂-22 | 0~150 |
| 12 | 氨 | 0~600 | 21 | 硫化氢 | 700~1400 | 8 | 乙烷 | 600~1400 | 17D | 氟里昂-113 | 0~150 |

附录Ⅶ 液体汽化潜热共线图

液体汽化潜热共线图



液体汽化潜热共线图编号

用法举例：求水在 $t=100^{\circ}\text{C}$ 时的汽化潜热，从下表查得水的编号为30，又查得水的 $t_c=374^{\circ}\text{C}$ ，故得 $t_c-t=374-100=274^{\circ}\text{C}$ ，在前页共线图的 t_c-t 标尺上定出 274°C 的点，与图中编号为30的圆圈中心点联一直线，延长到汽化潜热的标尺上，读出交点读数为540〔千卡/公斤〕。

| 编号 | 名称 | t_c $^{\circ}\text{C}$ | t_c-t 范围 $^{\circ}\text{C}$ | 编号 | 名称 | t_c $^{\circ}\text{C}$ | t_c-t 范围 $^{\circ}\text{C}$ | 编号 | 名称 | t_c $^{\circ}\text{C}$ | t_c-t 范围 $^{\circ}\text{C}$ |
|----|------|-----------------------------|----------------------------------|----|------|-----------------------------|----------------------------------|----|---------|-----------------------------|----------------------------------|
| 30 | 水 | 374 | 100~500 | 11 | 己烷 | 235 | 50~225 | 26 | 乙醇 | 243 | 20~140 |
| 29 | 氨 | 133 | 50~200 | 10 | 庚烷 | 267 | 20~300 | 24 | 丙醇 | 264 | 20~200 |
| 19 | 一氧化氮 | 36 | 25~150 | 9 | 辛烷 | 296 | 30~300 | 13 | 乙醚 | 194 | 10~400 |
| 21 | 二氧化碳 | 31 | 10~100 | 20 | 一氯甲烷 | 143 | 70~250 | 22 | 丙酮 | 235 | 120~210 |
| 4 | 二硫化碳 | 273 | 140~275 | 8 | 二氯甲烷 | 216 | 150~250 | 18 | 醋酸 | 321 | 100~225 |
| 14 | 二氧化硫 | 157 | 90~160 | 7 | 三氯甲烷 | 263 | 140~275 | 2 | 氟里昂-11 | 198 | 70~250 |
| 25 | 乙烷 | 32 | 25~150 | 2 | 四氯化碳 | 283 | 30~250 | 2 | 氟里昂-12 | 111 | 40~200 |
| 23 | 丙烷 | 96 | 40~200 | 17 | 氯乙烷 | 187 | 100~250 | 5 | 氟里昂-21 | 178 | 70~250 |
| 16 | 丁烷 | 153 | 90~200 | 13 | 苯 | 289 | 10~400 | 6 | 氟里昂-22 | 96 | 50~170 |
| 15 | 异丁烷 | 134 | 80~200 | 3 | 联苯 | 527 | 175~400 | 1 | 氟里昂-113 | 214 | 90~250 |
| 12 | 戊烷 | 197 | 20~200 | 27 | 甲醇 | 240 | 40~250 | | | | |

附录Ⅶ 某些物质的焓 (卡/克分子)

| 温度 °K | 氮 | 一氧化氮 | 二氧化氮 | 硫 | 二氧化硫 | 三氧化硫 | 硫化氢 | 甲烷 | 乙烷 | 乙烯 | 丙烯 | 乙炔 |
|----------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 273 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0 |
| 291 | 125.3 | 128.5 | 157.3 | 138.6 | 168.8 | 215 | 145.2 | 150.8 | 218.1 | 180.0 | 264 | 183.8 |
| 298 | 174.0 | 178.4 | 219.2 | 192.4 | 235.3 | 300 | 202.0 | 210.3 | 305.4 | 252 | 370 | 256.9 |
| 300 | 187.9 | 191.5 | 235.5 | 207.9 | 254.4 | 320 | 217.4 | 227.1 | 330.6 | 269 | 398 | 277.9 |
| 400 | 883.2 | 904.7 | 1163 | 1003 | 1251 | 1640 | 1045 | 1133 | 1746 | 1436 | 2123 | 1410 |
| 500 | 1588 | 1628 | 2168 | 1829 | 2329 | 3115 | 1907 | 2175 | 3460 | 2842 | 4200 | 2659 |
| 600 | 2301 | 2365 | 3242 | 2675 | 3469 | 4740 | 2809 | 3359 | 5466 | 4457 | 6625 | 3994 |
| 700 | 3024 | 3120 | 4375 | 3535 | 4661 | 6490 | 3754 | 4681 | 7730 | 6252 | 9333 | 5391 |
| 800 | 3766 | 3894 | 5555 | 4404 | 5891 | 8305 | 4742 | 6131 | 10210 | 8205 | 12280 | 6856 |
| 900 | 4532 | 4684 | 6772 | 5279 | 7190 | 10200 | 5771 | 7697 | 12890 | 10290 | 15450 | 8383 |
| 1000 | 5299 | 5490 | 8019 | 6159 | 8431 | 12150 | 6838 | 9370 | 15730 | 12490 | 18820 | 9951 |
| 1100 | 6088 | 6308 | 9290 | 7042 | 9729 | 14150 | 7939 | 11130 | 18740 | 14800 | 22340 | 11565 |
| 1200 | 6888 | 7137 | 1058 | 7929 | 11040 | 16190 | 9071 | 12980 | 21870 | 17200 | 26010 | 13210 |
| 1300 | 7700 | 7976 | 11886 | 8819 | 12360 | 18260 | 10230 | 14910 | 25130 | 19680 | 29800 | 14900 |
| 1400 | 8518 | 8823 | 13207 | 9711 | 13700 | — | 11410 | 16900 | 28490 | 22220 | 33700 | 16640 |
| 1500 | 9356 | 9677 | 14538 | 10605 | 15040 | — | 12620 | 18940 | 31950 | 24830 | 37700 | 18390 |
| 1600 | — | — | — | 11500 | 16380 | — | 13840 | 21040 | — | — | — | — |
| 1700 | — | — | — | 12400 | 17730 | — | 15080 | — | — | — | — | — |
| 1800 | — | — | — | 13290 | 19090 | — | 16330 | 29810 | — | — | — | — |
| 1900 | — | — | — | 14190 | 20440 | — | — | — | — | — | — | — |
| 2000 | 13600 | 14014 | — | 15090 | 21810 | — | — | 29810 | — | — | — | — |
| 2500 | 17940 | 18434 | — | 19600 | 28650 | — | — | 41360 | — | — | — | — |
| 3000 | — | — | — | 24130 | 35530 | — | — | — | — | — | — | — |